

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mme Andrée HURBIN-FAUCON

Boursier du Commissariat à l'Énergie Atomique

PREMIÈRE THÈSE

Préparation, définition et stabilisation
par une macromolécule organique d'un sol minéral :
cas d'un colloïde d'hydroxyde d'aluminium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 mars 1966 devant la Commission d'examen

MM. J. SALVINIEN

Président

A. POTIER

C. BOUHET

R. MARIGNAN

Professeur à la Faculté
de Pharmacie de Montpellier

} *Examineurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mme Andrée HURBIN-FAUCON

Boursier du Commissariat à l'Énergie Atomique

PREMIÈRE THÈSE

Préparation, définition et stabilisation
par une macromolécule organique d'un sol minéral :
cas d'un colloïde d'hydroxyde d'aluminium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 mars 1966 devant la Commission d'examen

MM. J. SALVINIEN

Président

A. POTIER

C. BOUHET

R. MARIGNAN

} *Examineurs*

Professeur à la Faculté
de Pharmacie de Montpellier

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Doyen

B. CHARLES

Assesseurs

R. JOUTY, J. FALGUEIRETTES

Doyen Honoraire

P. MATHIAS

Professeurs Honoraires

MM. R. JACQUES, M. CASTERAS, E. CARRIERE, E. TURRIERE, J. SOULA, G. DENIZOT, J. GRANIER

Professeurs Titulaires

MM. M. MOUSSERON	Chimie Organique	MM. J. MOTTE	Biologie Végétale
L. EMBERGER	Botanique	R. JOUTY	Physique
Ch. BOUHET	Physique	P. DUMONTET	Physique
P. MATHIAS	Zoologie et Biologie	R. LEGENDRE	Zoologie
	Générale	I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
J.P. ROIG	Physique	A. CASADEVALL	Chimie Organique
P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie	B. PISTOULET	Physique
Mlle O. TUZET	Zoologie	Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
Mlle G. CAUQUIL	Chimie	A. POTIER	Chimie Minérale
MM. G. COUCHET	Mécanique Supérieure	R. LAFONT	Physique
J. SALVINIEN	Chimie-Physique	R. JACQUIER	Chimie
Mlle A.M. VERGNOUX	Physique	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
MM. J. AVIAS	Géologie	Mme J. CHARLES	Mathématiques
P. VIELES	Chimie	MM. P. CAILLON	Physique
J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U.P.)	J. ROUZAUD	Chimie
E. KAHANE	Chimie Biologique	Ch. SAUVAGE	Botanique
J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle	H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
B. CHARLES	Mathématiques Pures	A. MARTINEAU	Mathématiques

Professeurs sans chaire

Mme M.L. de POUQUES	Botanique (C.S.U.P.)	MM. P. DEMANGEON	Géologie
M. P. MURAOUR	Géophysique Appliquée	A. BONNET	Botanique
Mme M. LAFON	Mathématiques	A. SAVELLI	Physique
MM. M. MATTAUER	Géologie	G. DELOUPY	Physique
G. TOURNE	Chimie	L. GRAMBAST	Botanique
L. EUZET	Zoologie (C.S.U.P.)	J.P. LAFON	Mathématiques
J. REMY	Géologie	Mme Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U.P.)
Mme G. VERNET	Biologie Animale	M. E. GROUBERT	Physique
M. H. ANDRILLAT	Astronomie	Mme H. GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique

Maîtres de Conférences

MM. A. STEINER	Psychophysiologie	Mlle A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U.P.)
G. LAMATY	Chimie	MM. N. ROBY	Mathématiques (C.S.U.P.)
R. GAUFRES	Chimie	P. MOLINO	Mathématiques
F. PROUST	Géologie	Mlle N. PIREYRE	Physiologie Végétale
A. BASSOMPIERRE	Physique	MM. L. CECCHI	Physique
R. MARTY	Physiologie Animale	F. DURAND	Chimie (C.S.U.P.)
M. MAURIN	Chimie	G. BOUGNOT	Physique
J.J. SOULIER	Chimie	Y. GUITTON	Physiologie Végétale (C.S.U.P.)
J. PARIS	Biologie Animale (C.S.U.P.)	F. BOMBRE	Physique (C.S.U.P.)

Chargés D'enseignement

M. M. LEFRANC	Mathématiques	M. A. STURER	Mathématiques
---------------	---------------	--------------	---------------

Secrétaire Principal

M. E. SIAU



A tous les miens

Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR LE PROFESSEUR MARIGNAN

Professeur de physique à
la Faculté de pharmacie de Montpellier

A MADEMOISELLE LE PROFESSEUR BARDET

Professeur de physique industrielle pharmaceutique
à la Faculté de pharmacie de Montpellier

A MONSIEUR BONTOUX

Maître de conférences à
la Faculté de pharmacie de Montpellier

Hommage de respectueuse gratitude.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie de Montpellier, sous la direction de Monsieur le Professeur MARIGNAN. Avant de l'exposer, qu'il me soit permis d'exprimer ici mes remerciements à Monsieur le Professeur MARIGNAN. Si sa haute culture scientifique et l'intérêt constant qu'il a porté à mes recherches m'ont permis de mener à bien ce travail, je dois beaucoup aussi à sa compréhension et à sa bonté que j'ai très souvent sollicitée. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance.

Avec une gentillesse jamais démentie Mademoiselle BARDET n'a cessé de me prodiguer, au cours des années passées dans ce laboratoire, ses conseils et son appui. Je tiens à lui exprimer l'assurance de ma profonde gratitude.

Il m'est particulièrement agréable d'adresser maintenant mes remerciements à Monsieur BOUTOUX. Après m'avoir initiée à la recherche, il m'a guidée tout au long de ce travail, non seulement par de précieux conseils, mais aussi par une aide effective et toujours bienveillante.

Je suis très reconnaissante à Monsieur HENRY, Chef du service de Chimie de Préparation des Radioéléments Artificiels du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et le soutien dont il m'a fait bénéficier.

Ma reconnaissance va aussi à Monsieur FAURE, Directeur du Centre Atomique de Cadarache, qui m'a permis d'obtenir les moyens matériels de la réaliser.

Monsieur le Professeur SALVINIEN m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Que Monsieur le Professeur BOUHET et Monsieur le Professeur POTIER qui ont bien voulu s'intéresser à mon travail et le juger, me permettent de de les remercier respectueusement.

INTRODUCTION

Le but de notre travail, est d'essayer de définir un colloïde d'hydroxyde d'aluminium résistant à une force ionique élevée, et tenter, à propos de ce système, d'analyser les possibilités et les limites de certaines techniques classiques de physico-chimie colloïdale.

Nous devons envisager, une partie minérale essentielle et un stabilisant macromoléculaire conférant la résistance recherchée.

L'aspect minéral, nécessite la mise au point d'une préparation chimique, suivie d'une caractérisation physique, puisque la connaissance de la forme et des dimensions des micelles est indispensable, pour l'identification exacte d'un colloïde.

La macromolécule utilisée ici, la gélatine, est un produit naturel. Mais selon ses origines et les traitements préparatifs variés qu'elle a pu subir, ses caractéristiques sont très différentes. Il se pose donc, là aussi, le problème de la définition physique et chimique du produit utilisé.

Enfin, on peut considérer un colloïde stabilisé comme un complexe organo-minéral ; il y a une étude d'interaction à conduire. Nous nous sommes attachés dans ce travail à mettre en relief, à côté des facteurs habituels, l'influence de la configuration stérique des deux constituants du système.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION D'UN COLLOÏDE D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM

Les hydrosols d'aluminium sont connus depuis très longtemps, puisque dès 1854 CRUMS [1] en donne une préparation à partir de l'hydrolyse de l'acétate d'aluminium.

Depuis, de nombreux procédés de préparation ont été indiqués. Parmi eux, nous citerons l'hydrolyse d'un sel d'aluminium par BANCROFT [2], la dialyse du chlorure par GRAHAM [3], la peptisation de l'hydrogel par MULLER [4] et plus simplement, le broyage de l'aluminium ou d'un amalgame d'aluminium.

Parmi les modes de préparation qui ont été ainsi proposés, nous avons simplement retenu ceux appartenant aux deux groupes classiques d'obtention des colloïdes minéraux, à savoir :

- Les méthodes par dispersion et en particulier par peptisation.
- Les méthodes par condensation.

La dispersion par peptisation consiste, grâce à un agent approprié, à remettre sous forme de solution colloïdale, un précipité fraîchement obtenu. Au contraire, la méthode par condensation est basée sur la formation d'agglomérats de molécules ou d'ions, dans une solution ordinaire ; le problème consiste alors, à entraver cette formation au moment où les grains auront atteint les dimensions colloïdales et à ne pas aller jusqu'à l'obtention d'un précipité.

1 - PHÉNOMÈNE DE POLYCONDENSATION, ÉTUDE DES RÉACTIONS AL-OH

Le mécanisme intime par lequel se forme une particule colloïdale, c'est-à-dire le passage d'une molécule simple à une grosse particule de dimension colloïdale, a fait l'objet de bien des hypothèses.

On admet, à l'heure actuelle, que, si de par ses interactions avec le solvant, la partie superficielle peut subir des modifications par rapport à la partie pondéralement dominante, la formation de cette dernière peut être, au moins dans certains cas, considérée d'après les mécanismes réactionnels en honneur dans la théorie de la polycondensation.

Nous allons envisager de ce point de vue, les phénomènes qui se produisent lorsqu'on passe du sel d'aluminium hydraté $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en solution, à l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Lors de l'alcalinisation d'un sel d'aluminium par un hydroxyde, nous obtenons la courbe théorique suivante (5) figure 1. Nous pouvons y considérer trois zones. La première entre pH 3 et pH 7 (AB) correspond à la précipitation du gel amorphe suivant la réaction :

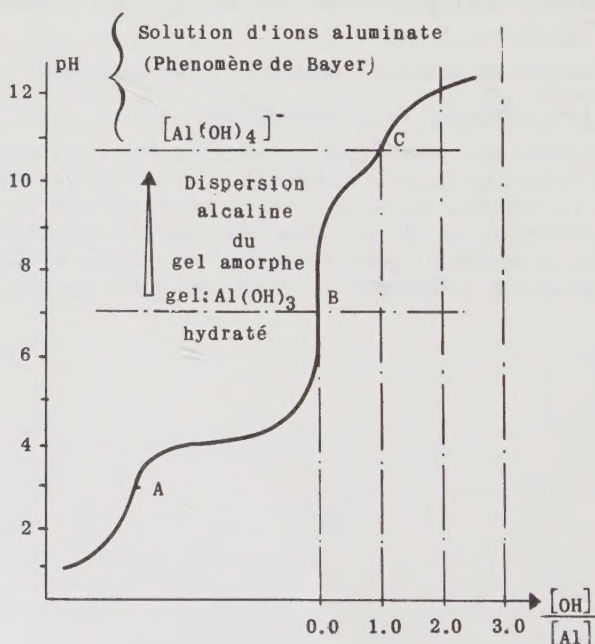
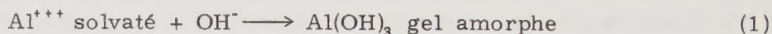


figure 1

La seconde entre pH 7 et 10,5 (BC), correspond à la dispersion de l'alumine amorphe sous forme d'une solution vraie d'aluminate selon la réaction.



Au delà de C, nous sommes dans le domaine de la solution homogène d'ions aluminate.

En fait les réactions (1) et (2) sont très simplifiées, l'obtention du gel amorphe et sa dispersion se faisant de façon beaucoup plus complexe, avec passage par une phase macromoléculaire ou colloïdale. Nous pouvons donner les étapes suivantes, étapes qui sont fonctions de la quantité d'hydroxyde ajoutée. En désignant par n le rapport $\frac{[\text{OH}]}{[\text{Al}]}$ nous pouvons distinguer pour différentes valeurs de ce rapport les domaines suivants :

$n = 0$ solution ionique,

$0 \leq n \leq 2,5$ formation de hauts polymères colloïdaux solubles,

$2,5 \leq n \leq 3$ précipitation de Al(OH)_3 , $n\text{H}_2\text{O}$,

$3 \leq n \leq 4$ redissolution apparente de l'hydroxyde, par formation de gros ions qui, pour un excès de OH ($n > 4$), se protolysent en l'espèce unique Al(OH)_4^- .

Logiquement, nous pouvons reprendre les deux grandes divisions, déjà citées, dans la courbe d'équilibre retraçant l'alcalinisation d'un sel d'aluminium. Les deux zones qu'elles définissent, diffèrent grandement par la nature des ions présents et la cinétique des réactions. Nous allons étudier chacune d'elles en indiquant, en particulier, la nature des ions présents et le mécanisme de formation de ces ions.

Pour effectuer cette analyse, nous nous appuyerons sur deux ordres de travaux :

a) Ceux de THOMAS [6] [7] [8] [9] repris par POKRAS [10] qui traitent le problème des solutions colloïdales en milieu acide.

b) Les équilibres des réactions obtenues par BROSSET [11], qui donnent un schéma complet de l'évolution depuis $n = 0$ jusqu'à $n > 4$.

A - TRAVAUX DE THOMAS SUR LES SOLUTIONS COLLOÏDALES D'OXYCHLORURE D'ALUMINIUM [6].

Par analogie avec l'étude faite par BJERRUM [12], sur les solutions basiques de sels de chrome, THOMAS a pensé qu'on pourrait proposer une théorie similaire sur le comportement et la nature des hydrosols d'oxychlorure d'aluminium en milieu acide. Ses hypothèses se basent sur des études faites sur l'action du vieillissement et de la chaleur sur les solutions colloïdales, leur action sur les solutions salines neutres.

Pour interpréter ses résultats, THOMAS suppose que l'ion aluminium hydraté, est un acide au sens de BRONSTED et que les hydroxydes de la base conjuguée, sont fortement liés sous forme de complexes [10].

La première étape dans la formation d'espèces polymérisées, serait le passage des "aquo-ions" en dérivés "hydroxo" suivant l'équation :



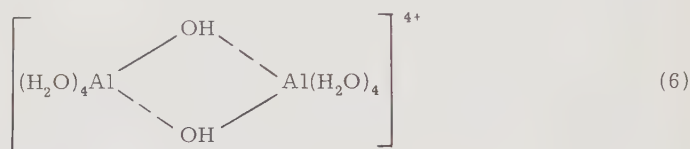
cette réaction serait suivie d'une réaction d'olation, les groupes OH de l'"aquo-base" agissant comme pont de liaison



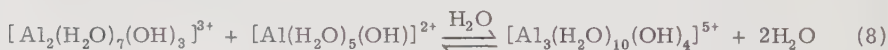
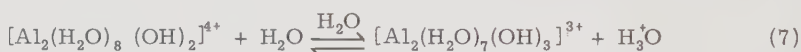
Ces dimères ne comportant qu'un seul hydroxyle, sont relativement instables par rapport aux monomères et en fait la réaction la plus probable dans ces conditions, qui aboutisse à un composé suffisamment stable, sera la suivante :



La structure de ce composé peut être ainsi :

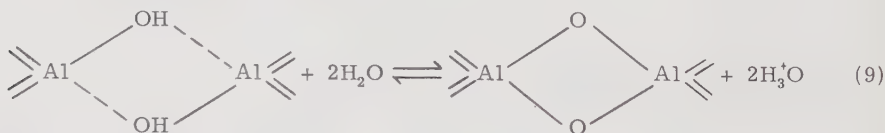


Les réactions d'olation se poursuivent et conduisent à des hauts polymères dont les propriétés diffèrent fortement de celles des aquo-ions de départ :



Les réactions donnant des dérivés "hydroxo" et "ols" sont rapides, mais lorsque le phénomène d'olation intervient, la réversibilité est plus difficile.

Les dérivés "ols", lors du chauffage, donneraient des dérivés "oxo" au cours d'une réaction d'oxolation dans laquelle il y aurait élimination des H^+ des hydroxyles et formation de ponts oxygénés, ce qui accroîtrait la résistance du composé à l'action des acides.

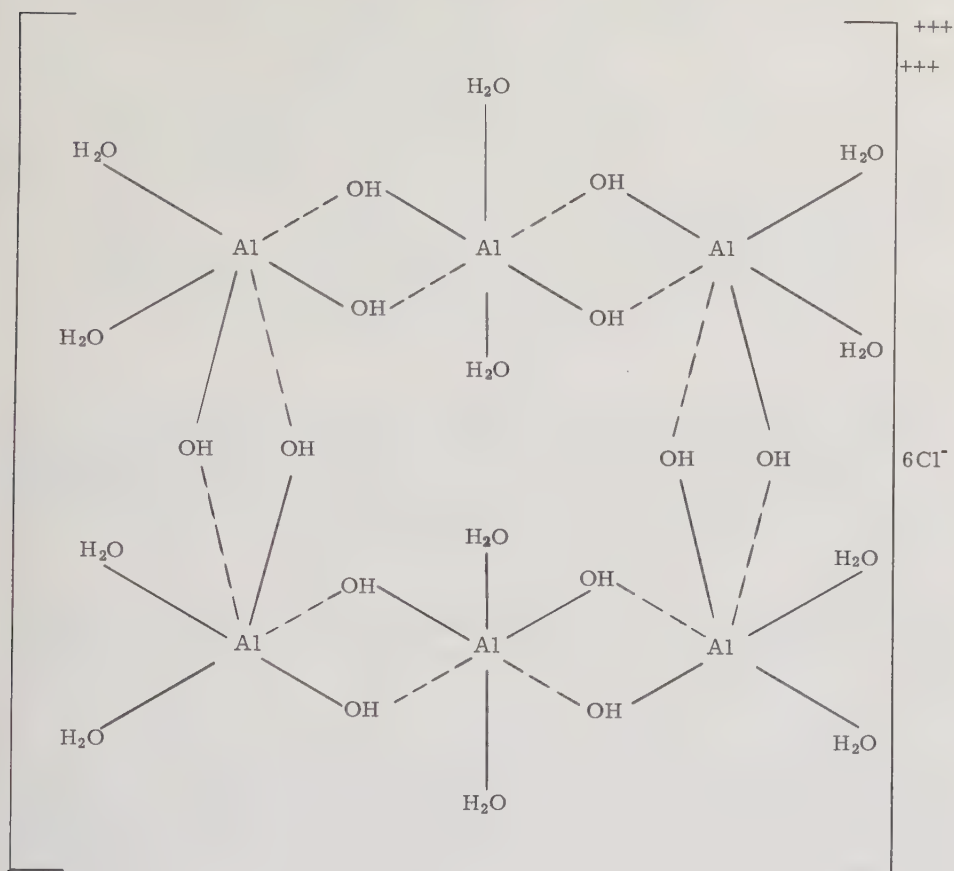


Selon les auteurs, les agrégats colloïdaux sont formés, suivant le mécanisme des réactions donné par les équations (3) et (4) c'est-à-dire :

- Perte d'ions H^+ par les groupes aquo qui donneront ainsi des groupes hydroxo.

- Olation des groupes hydroxo d'où résultera la formation de gros agrégats pouvant atteindre la taille colloïdale. Le comportement des sols, serait une fonction du nombre de groupes hydroxo présents dans l'ion aluminium basique et le sol d'oxychlorure d'aluminium correspondrait à un très gros ion basique, transportant une charge positive, en équilibre avec l'ion

Cl^- ; THOMAS en donne une représentation, qualitative seulement, car on ne connaît pas le nombre d'atomes d'aluminium contenu dans la micelle ionique.



Il est fort possible de plus, que la micelle contienne des groupes "oxo" aussi bien qu'hydroxo : dans ce cas, l'oxolation diminuant la charge ionique de la micelle, les sols seraient moins stables.

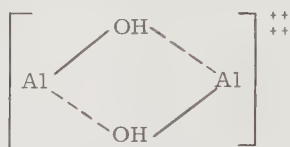
Arguments en faveur de la théorie de THOMAS

La théorie de WERNER appliquée par THOMAS aux complexes de l'ion Al , fournit une explication satisfaisante à divers faits expérimentaux : action du vieillissement, action de la chaleur, formation des sols, lenteur dans l'établissement de l'équilibre, résultats observés lors de l'addition de solutions salines.

Le vieillissement des solutions qui se manifeste par une diminution dans l'acidité, s'expliquerait par la réversibilité de l'équation d'hydrolyse (équation 3).

L'action de la chaleur aurait pour effet la formation de composés "ols" ; les groupes hydroxo étant ainsi plus fermement liés, auraient une tendance moindre à s'unir aux ions H^+ ; il y aurait donc davantage d'ions H^+ actifs, d'où la diminution de pH que l'on note.

L'action de la chaleur ne s'arrêterait pas à la formation du dimère



trois sortes de réaction apparaîtraient lors du chauffage :

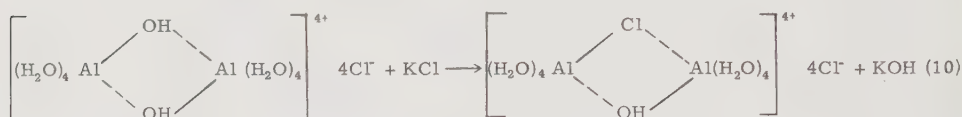
1/ Passage des aquo ions aux groupes hydroxo.

2/ Olation des groupes hydroxo qui donneraient de gros agrégats, responsables de la formation des micelles colloïdales.

3/ Réaction d'oxolation qui accentuerait la diminution du pH, par libération de H^+ .

Ces réactions compétitives expliqueraient la lenteur dans l'établissement de l'équilibre.

L'augmentation du pH, lors de l'addition de solutions salines neutres à la solution colloïdale, résulterait du remplacement d'un groupe hydroxo par un anion, dans le complexe ; ce groupe hydroxo s'unissant à un ion H^+ pour donner H_2O , diminuerait l'activité des ions H^+ .



Enfin, la différence de stabilité observée entre les sols préparés à des températures différentes, proviendrait du phénomène d'oxolation ; un sol préparé à des températures élevées renfermerait un certain nombre de groupements "oxo", ce qui diminuerait sa charge et par suite sa stabilité, et en fait les sols préparés suivant la méthode de CRUMS [1], c'est-à-dire à ébullition, sont moins stables que les sols préparés par peptisation, à des températures plus basses.

Les hypothèses de THOMAS ont l'avantage de donner une image bien définie de la micelle colloïdale, tout en fournissant des explications possibles aux divers phénomènes qui s'y rattachent. Cependant, elles semblent simplifier beaucoup les processus complexes qui interviennent lors de l'alcalinisation d'une solution d'un sel d'aluminium (13) et de la formation d'alumine colloïdale. Ceci nous amène à envisager un autre point de vue qui, tout en donnant une image similaire pour la micelle colloïdale, apporte d'autres explications aux phénomènes expérimentaux observés (vieillessement, chauffage, formation des ions).

B - HYPOTHESES DE BROSSET SUR LES REACTIONS INTERVENANT DANS LE SYSTEME Al-OH [11].

Les hypothèses de BROSSET sur le mécanisme de formation et la nature des ions susceptibles de se former, lors de l'alcalinisation d'un sel d'aluminium, se basent sur une étude approfondie des cinétiques des réac-

tions et des constantes d'équilibre qui interviennent au cours de ce phénomène. Cette étude était faite à l'aide de mesures potentiométriques.

Mécanisme de réaction et condition d'équilibre

Il faut se placer dans des conditions d'équilibre telles, que les réactions ne soient dues qu'au phénomène d'hydrolyse, éliminant ainsi l'influence des phases cristallines.

Ceci conduit aux hypothèses suivantes, sur le mécanisme réactionnel entre Al-OH,

a) Réaction en milieu alcalin $n \geq 3$

$$n = \frac{[\text{OH}]}{[\text{Al}]}$$

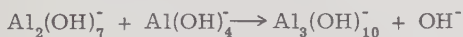
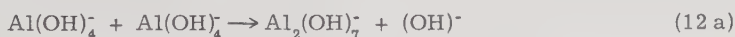
Suivant la valeur de n , la façon dont l'équilibre est atteint, varie. Ainsi pour $n > 4$, l'équilibre s'établit instantanément. Pour $3 < n < 4$ l'équilibre s'établit par différents processus, la réaction finale est du premier ordre et satisfait à l'expression suivante :

$$\log ([\text{OH}_\infty] - [\text{OH}]) = k't + c' \quad (11)$$

où $[\text{OH}_\infty]$ est la valeur finale, indépendante du temps, de la concentration en ions $[\text{OH}]^-$ et k' et c' des constantes. D'après l'auteur, le mécanisme réactionnel serait le suivant : il y aurait d'abord protolyse immédiate de l'ion Al^{3+} en $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

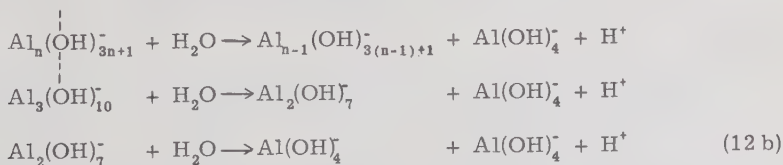
- Si l'excès de base est suffisamment important, on obtient une solution qui conduit au complexe limite $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

- Si on a seulement un petit excès d'hydroxydes, ($3 < n < 4$), la protolyse et la diminution simultanée dans l'alcalinité, sont suivies par les réactions ci-dessous :



On aboutit alors, à la formation de très gros groupements d'ions.

Ces réactions peuvent être décrites à l'aide de deux constantes d'équilibre seulement, en considérant le processus inverse :



On pose :

$$k_{2, (n-1)} = \frac{[Al_{n-1}(OH)_{3(n-1)+1}^-] [Al(OH)_4^-] [H^+]}{[Al_n(OH)_{3n+1}^-]} \quad (13a)$$

$$k_{2,2} = \frac{[Al_2(OH)_7^-] [Al(OH)_4^-] [H^+]}{[Al_3(OH)_{10}^-]} \quad (13b)$$

$$k_{2,1} = \frac{[Al(OH)_4^-] [Al(OH)_4^-] [H^+]}{[Al_2(OH)_7^-]} \quad (13c)$$

On peut poser, suivant les expressions de GRANER et SILLEN [14], que nous avons approximativement :

$$k_{2,2} = k_{2,3} = k_{2, (n-1)} = k_2$$

et

$$k_{2,1} = k'_2$$

Les valeurs de k_2 et k'_2 permettent alors, à elles seules, de donner une allure satisfaisante du phénomène. Dans les conditions expérimentales de BROSSET les valeurs :

$$k_2 = 2,3 \cdot 10^{-13}$$

$$k'_2 = 2 \cdot 10^{-11}$$

conduisent à un accord satisfaisant entre courbes théorique et expérimentale.

Ce mécanisme de réaction que nous venons d'établir en milieu alcalin, n'est plus valable en milieu acide.

b) Réaction en milieu acide

Alors qu'en milieu fortement acide, l'équilibre est atteint instantanément, en milieu moins franchement acide, l'équilibre paraît s'établir selon une réaction du second ordre, représentée par une expression de la forme :

$$\frac{1}{[OH] - [OH_\infty]} = k'' t + c'' \quad (14)$$

k'' et c'' étant les constantes de vitesse qui varient suivant les conditions expérimentales.

Le mécanisme réactionnel est, dans ce cas, plus difficile à expliquer. On essaie de donner le même schéma qu'en milieu basique, c'est-à-dire qu'il y aurait une protolyse primaire rapide, suivie d'une association protolytique.

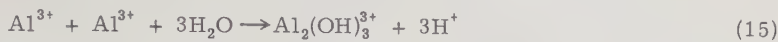
Mais alors qu'en milieu alcalin la protolyse conduisait à un complexe limite $Al(OH)_4^-$, l'existence d'un complexe bien défini est moins vraisemblable en milieu acide.

On pense avoir ici formation d'ions $Al(OH)_2^{2+}$ et $Al(OH)_2^+$ (13), (14), (15), qui n'évoluent pas en se dimérisant, mais sont le siège d'une association protolytique subséquente, dans laquelle peuvent prendre part les ions Al^{3+} .

Le mécanisme des réactions en milieu acide, consiste en une interac-

tion de plusieurs sortes de processus et on se bornera à donner un mécanisme global, tenant compte seulement de l'état initial et de l'état final, qui soit en accord avec les résultats expérimentaux.

Le mécanisme réactionnel global le plus simple, qui réponde aux conditions mentionnées, semble être le suivant :



Comme précédemment, l'équilibre de ces réactions peut être défini à l'aide de deux constantes seulement :

$$k_1 = \frac{[\text{Al}_n(\text{OH})_{3(n-1)}^{3+}] [\text{H}^+]^3}{[\text{Al}_{(n-1)}(\text{OH})_{3(n-2)}^{3+}] [\text{Al}^{3+}]} \quad (16a)$$

et

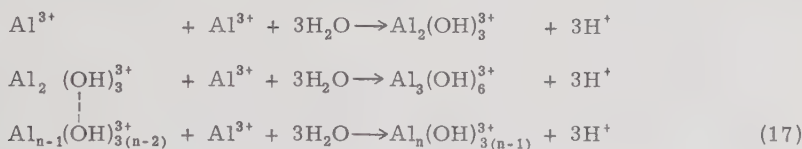
$$k'_1 = \frac{[\text{Al}_2(\text{OH})_3^{3+}] [\text{H}^+]^3}{[\text{Al}^{3+}]^2} \quad (16b)$$

Dans les conditions expérimentales données, (40°, force ionique, NaClO_3 , 2M), on obtient l'accord entre courbes expérimentale et théorique pour des valeurs :

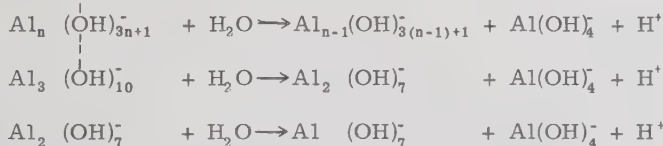
$$k_1 = 6.10^{-10}$$

$$k'_1 = 5.10^{-11}$$

Pour résumer ces différents phénomènes, nous pourrions dire, qu'en l'absence de phase cristalline, les conditions d'équilibre dans le système Al-OH sont mesurées par le pH des solutions et exprimées par les équations de k_1 , k'_1 , k_2 et k'_2 , aboutissant aux réactions suivantes



point isoélectrique



Ces réactions sont des réactions simplifiées, les coordinances libres de l'Al étant saturées par des molécules d'eau, non représentées ici, afin de satisfaire à l'hexacoordination de l'ion Al.

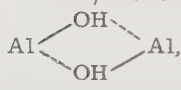
Arguments expérimentaux en faveur de ces mécanismes de réaction

La présence de gros ions basiques, et non de dimères, signalée par BROSSET, permet d'expliquer plusieurs faits expérimentaux :

1/ Lors de l'alcalinisation d'une solution d'un sel d'aluminium, au-dessus de $n = 1$, chaque goutte de NaOH donne lieu à une précipitation d'hydroxyde, qui se redissout par agitation continue ; d'autre part le pH subit une forte baisse au cours du temps.

On peut expliquer ces deux phénomènes en considérant que AlOH^{++} et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, primitivement formés, n'évoluent pas en se dimérisant, mais en donnant des ions plus basiques ($\frac{\text{Al}}{\text{OH}} > 1$), ce qui ne peut se faire que par libération d'ions H^+ ou Al^{3+} , le pH retombe alors au-dessous de celui de précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui se redissout. Cette redissolution implique la peptisation de l'hydroxyde par les ions H^+ ou Al^{3+} en donnant des agrégats élevés, mais solubles, ce qui explique pourquoi, après redissolution de l'hydroxyde, la turbidité décroît pendant un certain temps (17), de même que le pH qui ne se fixe qu'au bout de quelques heures.

2/ Lors de l'ébullition de solutions qui, estimait-on contenaient le dimère



$\text{Al} \begin{matrix} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix} \text{Al}$

l'augmentation d'activité des ions H^+ que l'on observe, ne serait pas due au phénomène d'oxolation (6), mais au fait que les ions condensés, en équilibre avec les ions Al^{3+} libres, ne sont pas les ions indiqués et mentionnés dans les travaux de THOMAS, mais des ions plus basiques. L'élévation de température, très favorable à l'hydrolyse, déplacerait l'équilibre dans le sens de la formation de ces derniers, d'où augmentation de l'acidité, puisque les OH^- nécessaires à cette formation sont empruntés à la solution.

Les équations de polycondensation que nous venons d'établir, sont des équations réversibles qui permettent d'expliquer l'obtention de solutions colloïdales par condensation, partant de la solution saline, ou par peptisation, si l'on applique les équilibres inverses à un précipité que l'on remet en solution colloïdale. C'est la théorie actuelle de la peptisation adoptée par SOUCHAY [13] ;

2 - PRÉPARATION DU COLLOÏDE D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM

A - ESSAI D'OBTENTION D'UNE SOLUTION COLLOÏDALE STABLE D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM, PAR ACIDIFICATION

L'étude des réactions d'hydrolyse d'un sel d'aluminium, nous a montré qu'il y avait apparition d'une phase colloïdale ou macromoléculaire, tout d'abord dans la zone précédant la précipitation du gel d'alumine, puis lors de la dispersion de ce gel, avant la formation d'aluminate.

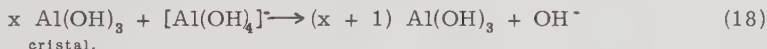
Par analogie avec l'étude de DEBYE [18] sur l'aggrégation des solutions de silicate de sodium lors de leur acidification, nous avons pensé étudier le passage d'une solution d'aluminate de sodium au gel d'alumine, par acidification, réaction devant se faire suivant la théorie de BROSSET [11], par l'intermédiaire d'une phase colloïdale ou macromoléculaire.

La solution d'aluminate de sodium

La solution de base est une solution d'aluminate de sodium. Ces solutions offrent la particularité de conduire à l'hydroxyde d'aluminium de deux façons différentes :

- Par réversibilité de l'équation (2), nous aboutissons au gel amorphe avec possibilité de passage par l'état colloïdal.

- Il peut y avoir aussi précipitation d'alumine sous forme cristalline, la précipitation étant amorcée par un germe selon l'équation :



cette équation ne constitue en aucune façon le processus inverse de la formation de l'ion aluminate suivant (2). Nous sommes en présence de deux phénomènes tout à fait différents, qui pendant très longtemps furent considérés comme identiques, car leur existence est régie par des conditions de nature différente. En effet, si la réaction (2) et de là, la précipitation d'hydroxyde d'aluminium amorphe est définie par des conditions de pH, par contre, la réaction de cristallisation décrite par l'équation (18) est seulement fonction d'une amorce cristalline et peut ainsi interférer avec le domaine d'existence physicochimique de la réaction (2).

Les premiers travaux considéraient la macromolécule comme étape nécessaire à la cristallisation du trihydrate. Or, si la dispersion est bien un phénomène colloïdal, dès le point d'inflexion C (fig. 1) traduisant son achèvement, on n'observe plus qu'une solution de petites particules, ceci ayant été établi par HILDEBRAND [19] à l'aide d'observations à l'ultramicroscope et par les résultats de LANASPEZE [5] au photogoniomètre.

La précipitation d'hydrargillite à partir des solutions d'aluminate lors du "vieillissement", n'est donc pas due à une évolution spontanée de l'ion aluminate, qui présuppose l'existence d'une phase macromoléculaire, mais

est induite par la présence d'un microgerme cristallin initial qui provoque la rupture de la métastabilité des solutions d'aluminate, avec précipitation d'alumine cristalline. Ce phénomène, est en somme identique au procédé industriel bien connu de préparation d'alumine (méthode de BAYER), dans lequel on provoque la précipitation de l'alumine en l'amorçant par l'ensemencement massif de cristaux macroscopiques d'alumine, ayant la même forme cristalline que dans la "décomposition spontanée".

Une autre vérification a été faite par LANASPEZE : dans ses expériences il supprime par double centrifugation tout germe cristallin et suit les solutions ainsi épurées par des mesures de diffusion lumineuse. Il n'observe alors, aucune séparation macroscopique d'alumine et de plus, la permanence des caractéristiques de la lumière diffusée montre que les solutions sont invariantes à l'échelle moléculaire. Cette expérience pouvant être répétée avec des solutions entrain de subir la séparation de BAYER, avec le même résultat, il s'ensuit qu'elle exclut du même coup la nucléation spontanée en phase homogène et à la température de 25°, et une éventuelle transformation continue des ions aluminate, au cours du "vieillissement", par polymérisation par exemple.

Ces considérations sur la nature des solutions d'aluminate ont guidé notre protocole expérimental ; nous avons tout d'abord essayé d'obtenir des solutions d'aluminate, libres de tout germe cristallin, afin que la formation de l'alumine, lors de la précipitation des solutions, ne soit pas due à une précipitation amorcée, mais provienne de la réversibilité de l'équation (2), qui, par une série de polymérisations aboutit à une solution colloïdale (11) (15).

Etude de la formation de l'hydroxyde d'aluminium par acidification d'une solution d'aluminate

Conditions expérimentales.

Nous avons d'abord vérifié que les solutions d'aluminate débarassées par double centrifugation de tout germe, étaient bien optiquement vides ; pour cela nous faisons subir à nos solutions le même traitement qu'aux solutions de LANASPEZE ; remarquons cependant que nous travaillons dans un domaine de concentration différent, à savoir :

Rapport caustique moléculaire

$$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 6$$

concentration en Al_2O_3 : 0,07 M

On effectue une première centrifugation à 10 000 tours/mn, pendant 60 minutes. Cette opération ne laisse subsister que des particules d'au plus 200 Å. Ces germes étant capables d'induire une séparation de BAYER, pour achever l'épuration, on les laisse grossir à la température ambiante pendant 48 heures, puis on les fait sédimenter par une deuxième centrifugation analogue à la première.

Les solutions sont alors vérifiées à l'aide du photogoniomètre : elles se montrent optiquement vides au temps initial de la préparation et conservent cette caractéristique pendant les dix jours qu'a duré l'observation.

Les solutions d'aluminate ainsi traitées, sont divisées en quatre lots, de cinq échantillons chacun, acidifiés à l'aide de HCl jusqu'à des pH res-

pectivement de 10,35 - 10 - 9,5 et 8,5. On effectue sur ces échantillons des mesures de diffusion lumineuse : l'intensité diffusée à 90° (I_{90°) et le rapport de dissymétrie $\frac{I_{45^\circ}}{I_{135^\circ}}$ sont suivis au cours du temps, pendant des périodes variant de 0 heure à 60 et même à 150 heures.

Résultats

Si nous nous reportons aux tableaux (1 et 2) rendant compte de la variation de l'intensité diffusée à 90° et de la dissymétrie des solutions d'aluminate acidifiées à un pH de 9,5, nous voyons que les échantillons présentent une augmentation très sensible de I_{90} , passage par un maximum, puis diminution progressive, coïncidant avec l'apparition d'un trouble.

Solutions d'aluminate amenées à pH 9,5

Tableau 1
Intensité diffusée I_{90}
 I_{90} Etalon = 17

temps Echantillons	10 H	34 H	58 H	90 H	100 H
1	200	400	88	75	39
2	345	355	68	33	29
3	165	490	90	42	37
Solution d'aluminate	17	14,5	15	15	

Tableau 2
Dissymétrie

temps Echantillons	10 H	34 H	58 H	90 H	100 H
1	5,7	7,8	7	8,6	10
2	5,4	8,5	8,7	8,1	7,2
3	6	6,75	8,4	7,4	6
Solution d'aluminate	1,25	1,3	1,15		

On peut remarquer que la dissymétrie de la solution d'aluminate non acidifiée, est assez importante (1,25) ce qui est sans doute dû à un dépoussiérage insuffisant, car l'intensité diffusée très faible, exclut la présence des grosses particules au sein de la solution.

Il faut signaler d'autre part, que le maximum dans l'intensité diffusée a été observé dans tous les cas, mais son apparition peut se faire à des temps différents, pour des échantillons ayant subi le-même traitement.

Interprétation

La variation de I_{90} et du rapport de dissymétrie I_{45}/I_{135} , laisse supposer que l'on a formation de gros ions qui s'agglomèrent [20], ce qui provoque la sédimentation des espèces formées, l'évolution se poursuivant jusqu'à la précipitation totale de l'alumine.

Il est évident alors, que l'agrégation puisse apparaître à des temps différents, le phénomène étant amorcé par des facteurs mal définis.

Ainsi, la formation de l'alumine par acidification de l'ion aluminate ne s'arrête pas au stade de solution colloïdale stable, l'alumine ayant tendance à s'organiser pour donner un gel qui évoluera rapidement vers une forme cristalline [21].

L'impossibilité de saisir le stade macromoléculaire ou colloïdal qui est supposé apparaître lors de la formation de l'alumine, dans les conditions où nous travaillons peut s'expliquer par le fait que les facteurs déterminant le processus de cristallisation sont : le pH élevé, [22] et [23] et l'absence d'ions étrangers, surtout d'anions très polarisables [21] ; Or, ces deux facteurs se trouvent réunis dans les solutions que nous venons d'étudier : le pH est compris entre 8 et 10,5 et à un tel pH le gel chargé négativement, repousse les anions étrangers (Cl^-). Les cations (Na^+), peu polarisables, ne dérangeant pas appréciablement la structure, tout contribue à l'établissement d'une phase organisée et non à une phase colloïdale, essentiellement amorphe [24].

Par contre, dans les solutions acides, les conditions seraient davantage requises pour l'obtention d'une phase amorphe : pH bas, possibilité d'adsorption d'anions (Cl^-) qui empêchent l'organisation d'une structure cristalline.

B - OBTENTION D'UNE SOLUTION COLLOÏDALE D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM PAR PEPTISATION

Nos tentatives pour obtenir une solution colloïdale par acidification d'une solution d'aluminate, n'ayant pas abouti, nous avons pensé à un mode de préparation classique en chimie colloïdale : la peptisation.

Généralités sur la peptisation

La peptisation peut être considérée comme le passage d'un corps insoluble à l'état de dispersion plus ou moins grande.

L'action des peptisants relève des lois générales de l'équilibre des systèmes dispersés et se trouve étroitement liée au phénomène de stabilité du colloïde.

Les conditions de stabilité des solutions hétérogènes, font intervenir tous les facteurs capables de diminuer les forces de cohésion entre les particules colloïdales, ou d'augmenter leur interaction avec le liquide intermicellaire. C'est dire que les agents peptisants peuvent être de différents types.

Nous signalerons simplement, ceux qui apportent des groupements hydrophiles et qui tendent ainsi à rendre l'énergie d'interaction entre les particules, voisine de l'énergie d'interaction entre les particules hydratées en surface et le liquide environnant.

Dans d'autres cas, la peptisation a pour but d'augmenter le potentiel de surface et la densité de charge des particules, empêchant leur approche mutuelle à une distance telle que l'énergie d'interaction se fasse sentir.

Dans cette peptisation par les électrolytes, on peut penser qu'il y a simplement adsorption des ions sur la micelle.

Mais, si nous nous reportons à la théorie des colloïdes donnée par DUCLAUX, un autre mécanisme des réactions doit être envisagé. D'après cette théorie, la micelle contient une fraction active ayant les caractères d'un électrolyte vrai. Les lois de l'électrochimie doivent, dans ces conditions, s'appliquer aux solutions colloïdales. La variation de la charge granulaire sous l'influence d'un agent peptisant, se réduit à des modifications relevant, soit d'un déplacement des équilibres d'ionisation superficielle de la paroi, comme le prévoit la théorie habituelle citée plus haut, soit des réactions chimiques entre la partie active du granule et le réactif. SOUCHAY [13], explique de cette façon la peptisation d'hydrates de métaux lourds tels que : $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, qu'il attribue à une véritable réaction chimique provoquant, par un phénomène de réversibilité, une modification de l'équilibre de polycondensation des ions.

De même, THOMAS [9] mentionne que : "La dispersion de l'alumine sous forme colloïdale est due à une conversion par les ions oxonium, des groupes hydroxo de la surface de l'alumine hydratée, en groupes aquo", c'est-à-dire le mécanisme inverse des équations de condensation qui aboutiraient à un état d'équilibre, par la formation de gros ions basiques de type $\text{Al}[\text{Al}(\text{OH})_4]_q$, et de condensation mal définie.

Principe

La peptisation d'un précipité d'hydroxyde d'aluminium, consiste à provoquer par un phénomène de réversibilité, une modification de l'équilibre de polycondensation des ions.

Si l'on caractérise le composé formé lors de l'alcalinisation d'un sel d'aluminium, par le rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$, on s'aperçoit que lorsque l'on tend vers l'hydroxyde, $[\text{OH}]/[\text{Al}] \rightarrow 3$ et la charge du composé tend vers 0 ; la phase colloïdale qui précède la phase "précipité" apparaîtra ainsi pour une valeur de charge très faible du composé formé. Le principe de la peptisation que nous allons effectuer, consiste à traiter un précipité d'hydroxyde d'aluminium pour lequel $[\text{OH}]/[\text{Al}] = 3$, par une petite quantité de HCl ou d'une solution d'un sel d'aluminium, ce qui revient dans les deux cas à abaisser le rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$, permettant ainsi de reformer les hauts polymères colloïdaux prévus par le mécanisme des phénomènes de condensation que nous avons cités (6) et (11).

Technique

La méthode que nous avons employée a été utilisée par THOMAS [6] pour son étude des sols d'aluminium.

Afin de mettre au point une technique, nous permettant d'obtenir avec certitude un colloïde d'aluminium, nous avons effectué plusieurs essais. Ces essais ont porté sur tous les paramètres qui constituent les conditions d'existence de la solution colloïdale : variation de la concentration en aluminium, en agent peptisant, température, temps de chauffe, conditions dans lesquelles on ajoute l'agent peptisant.

L'efficacité de ces essais était suivie par diffusion lumineuse, ce qui nous permettait de vérifier l'existence du colloïde, de donner une estimation approximative de sa taille et surtout sa stabilité en fonction du temps.

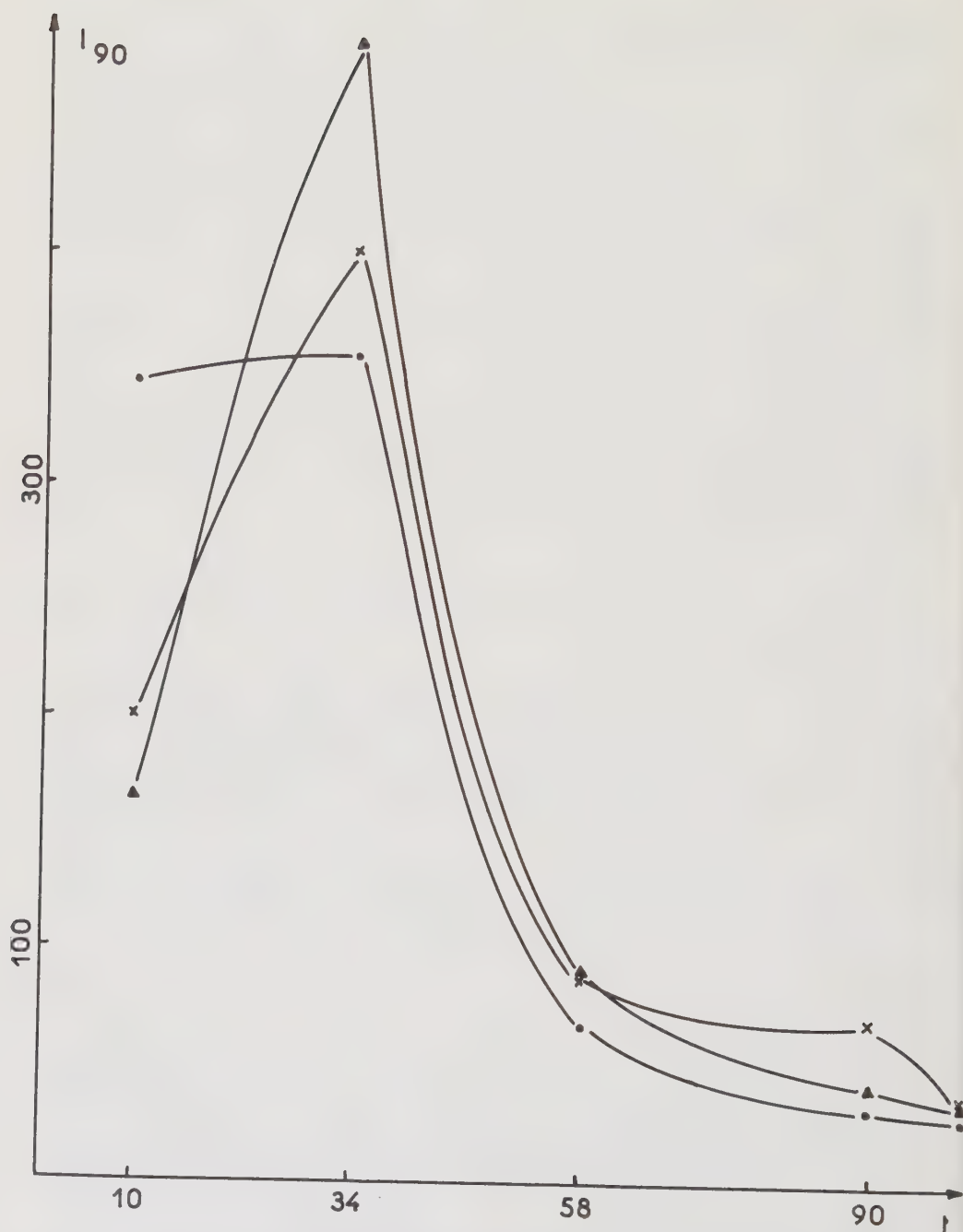


Fig. 2 - Evolution de l'intensité diffusée par des solutions d'aluminate acidifiées, au cours du temps.

Ces essais nous ont amenés à adopter le protocole expérimental suivant :

On précipite 100 millilitres d'une solution de AlCl_3 0,025 N par de l'ammoniaque à 33° Beaume ; on laisse déposer le précipité obtenu, puis on le lave plusieurs fois par décantation à l'aide d'eau distillée. Ce précipité, une fois débarrassé de tous les ions étrangers qu'il aurait pu contenir, est mis en suspension dans 150 millilitres d'eau distillée. On ajoute lentement, en agitant constamment la solution, 0,125 millilitre de HCl 0,1 N ou du AlCl_3 0,1 N et on chauffe d'abord lentement, puis plus fortement jusqu'à ébullition pendant une demi heure.

Mise en évidence

La solution ainsi obtenue, est observée à l'aide d'un photogoniodiffusomètre ; la grandeur de l'intensité diffusée (tableau 3) indique la présence de grosses particules colloïdales.

D'autre part, nous avons suivi ces sols d'hydroxyde d'aluminium pendant plusieurs jours ; leur intensité diffusée se montre invariante au cours de temps suffisamment longs, pour que nous puissions conclure à une stabilité remarquable du sol, contrairement aux solutions d'aluminate acidifiées que nous avons étudiées précédemment.

Tableau 3
Intensité diffusée par un sol d'hydroxyde d'aluminium
 I_{90° étalon = 20

temps I_{90}	0	13 Jours	27 Jours
	117	114	114

DEUXIÈME PARTIE

CARACTÉRISATION PHYSIQUE DU COLLOÏDE D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM

L'étude d'une méthode de préparation nous a amenés à envisager la nature chimique de notre micelle colloïdale. En ce qui concerne les caractéristiques physiques des colloïdes, il est bien évident que les dimensions et la forme sont parmi les plus importantes, étant donné surtout l'orientation que nous désirions donner à notre travail.

Deux moyens d'investigation pouvaient, à priori, nous fournir ces renseignements : la microscopie électronique et la diffusion lumineuse.

La microscopie électronique dans ce cas particulier est critiquable, car pour la préparation de l'échantillon elle nécessite une évaporation de la solution colloïdale, qui risque de modifier la phase dispersée, contenant certainement une grande inclusion de solvant. Nous avons préféré choisir comme méthode d'étude la diffusion lumineuse qui, malgré les difficultés d'interprétation qu'elle entraîne, offre l'avantage de permettre des mesures sans modifications du milieu ; et nous verrons que cette méthode s'est révélée particulièrement intéressante.

La diffusion de la lumière pour des petites particules appartenant au domaine de RAYLEIGH ($r < \lambda/20$) est essentiellement un phénomène de diffraction.

Le champ alternatif de l'onde incidente donne naissance, par polarisation diélectrique, à un moment induit $\vec{P}$; le diamètre de ces particules étant petit, le champ est sensiblement uniforme dans tout le volume de la micelle qui se comporte comme un dipôle sinusoïdal, rayonnant dans tout l'espace ; le diagramme de diffusion est symétrique par rapport à la direction normale au faisceau incident.

L'intensité diffusée dans une direction quelconque est proportionnelle au carré de la polarisabilité de la molécule et au nombre de particules, si l'on est en solution suffisamment diluée pour négliger les interférences intermoléculaires.

Pour une particule isotrope, si on connaît sa concentration et son indice de réfraction, on pourra en déterminer la masse moléculaire et calculer ses dimensions pour une forme donnée.

Pour des particules de taille plus importante, comparable à la longueur d'onde de la lumière, la diffusion est due, au phénomène de diffraction auquel se superpose des phénomènes de réflexion et de réfraction. L'onde plane de la lumière incidente donne naissance à un champ secondaire qui se superpose au champ primaire de l'onde incidente. Le champ alternatif de l'onde incidente ne peut plus être supposé uniforme. Il va se produire, au voisinage de la particule, des distorsions de phase du champ électrique pri-

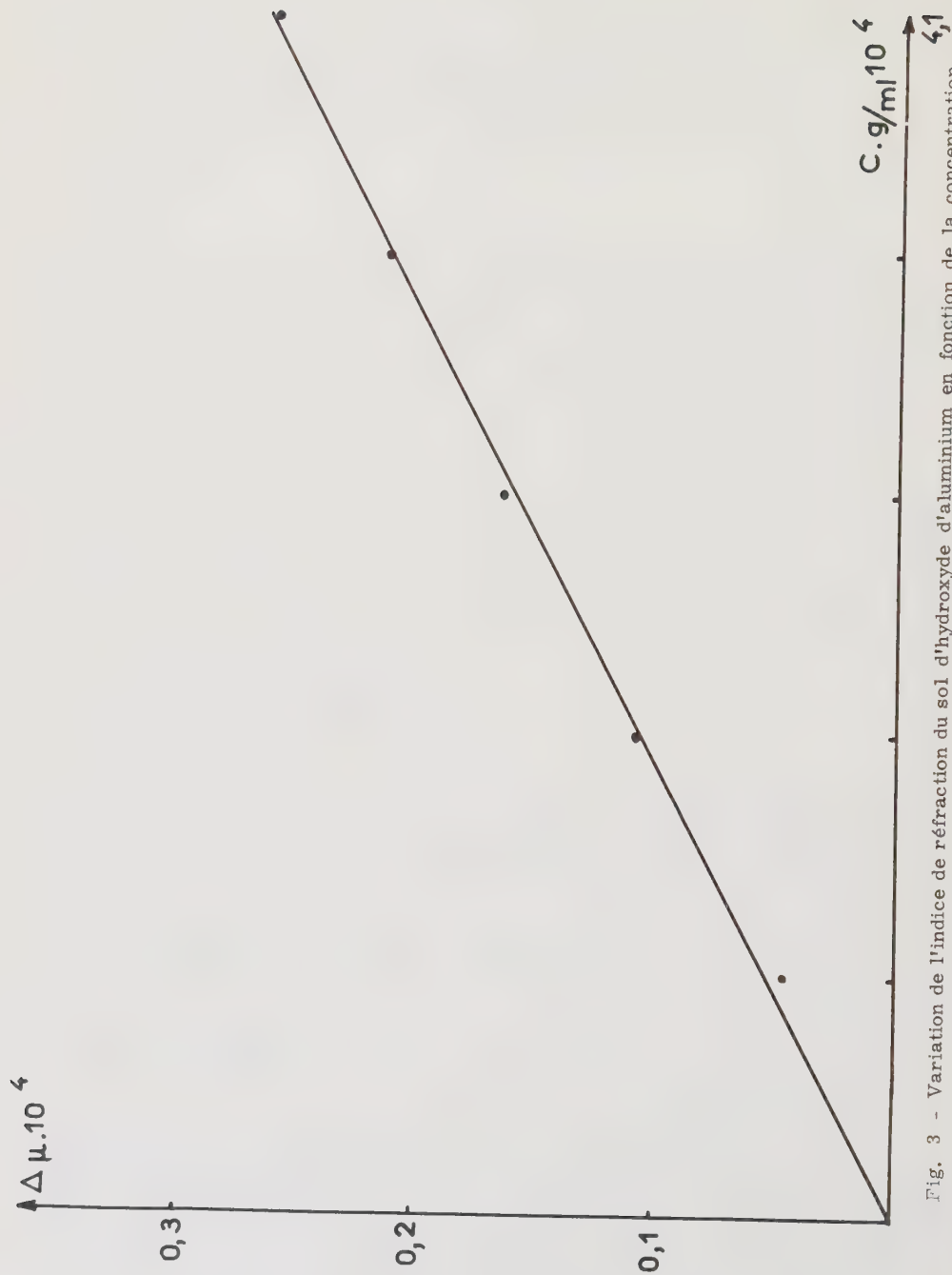


Fig. 3 - Variation de l'indice de réfraction du sol d'hydroxyde d'aluminium en fonction de la concentration.

maire causées par des interactions électroniques entre le champ et l'élément diffusant, et une superposition des ondelettes diffusées par les différents éléments du volume d'un même élément.

Le champ d'interférence qui en résulte, détermine l'intensité de la lumière diffusée dans une direction.

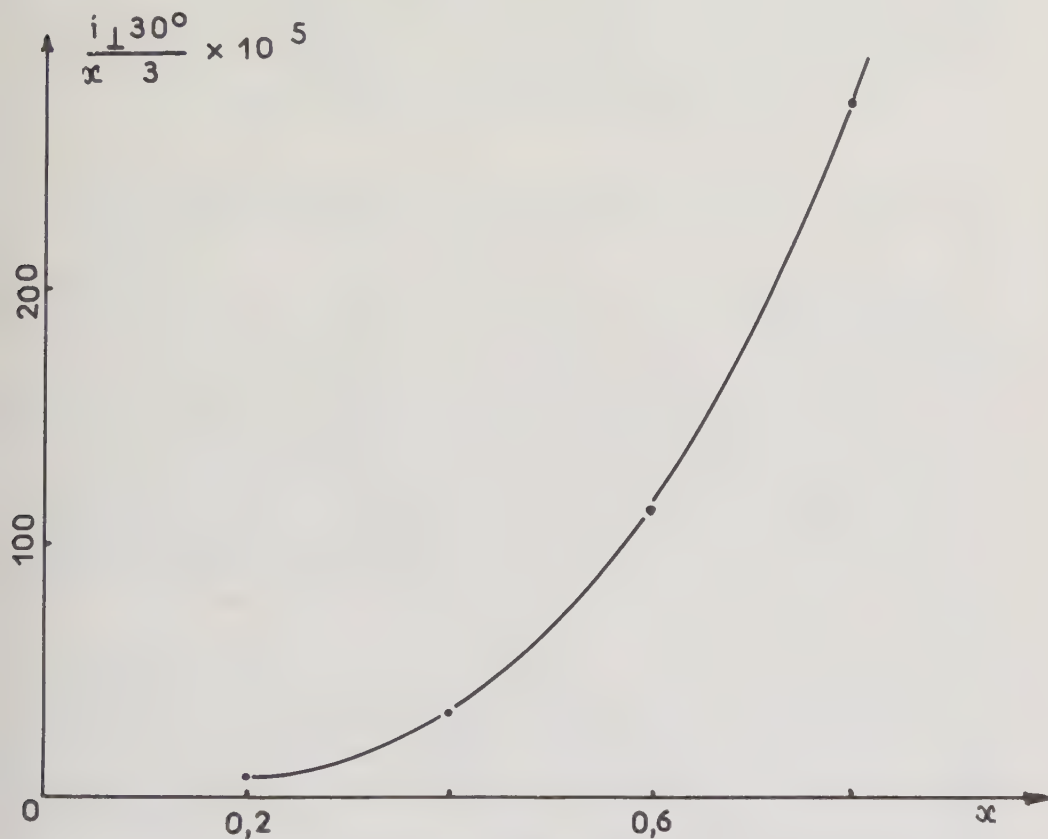


Fig. 4 - Graphe théorique de la fonction $\frac{i_{\perp 30^\circ}}{x^3} f(x)$ pour une particule d'indice 1, 11.

Dans le cas général d'une particule de forme et d'indice quelconques, il est pratiquement impossible d'interpréter le diagramme de diffusion.

Il y a toutefois deux cas où le calcul devient possible. Lorsque le système étudié ne renferme que des éléments diffusants sphériques, isotropes et monodispersés, la théorie de MIE permet d'atteindre la masse et les dimensions micellaires.

D'autre part, si l'indice optique relatif du soluté, par rapport au solvant, est voisin de l'unité, les modifications de l'onde incidente, par interaction avec la particule, sont négligeables et les calculs de DEBYE [26], RAYLEIGH [27], GANS [28] etc. permettent de déterminer, masse, dimensions et forme des particules.

Les colloïdes minéraux ont presque toujours des indices de réfraction

élevés ; la seule possibilité est alors de leur appliquer la théorie de MIE en admettant les conditions de sphéricité, d'isotropie et de monodispersité nécessaires, mais c'est là bien souvent une approximation.

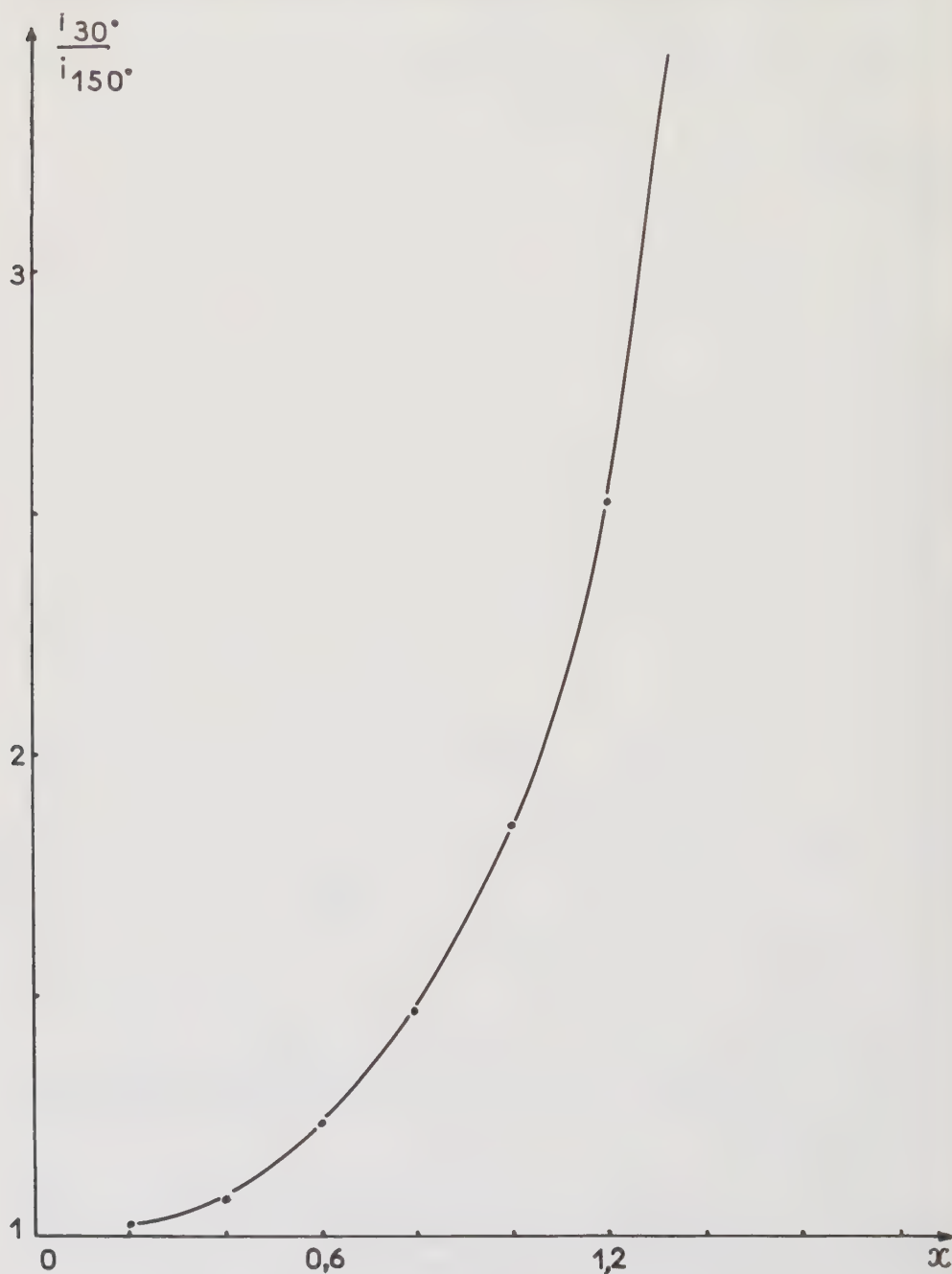


Fig. 5 - Graphe théorique de la fonction $\frac{i_{30^\circ}}{i_{150^\circ}} f(x)$ pour une particule d'indice relatif 1,11.

Par contre, l'indice des macromolécules organiques est généralement voisin de celui des solvants utilisés. Les traitements simplifiés sont valables : on obtient avec peu d'hypothèses des renseignements difficilement accessibles par d'autres méthodes.

Cette séparation du point de vue optique, entre colloïdes minéraux et organiques, est évidemment arbitraire, la mesure de l'indice optique dans chaque cas s'impose pour déterminer les possibilités offertes par la technique de diffusion lumineuse. La théorie de MIE est bien sûr toujours applicable, si l'on admet les hypothèses qu'elle impose, mais il est intéressant de savoir si l'on ne peut utiliser les traitements correspondant à un indice relatif proche de l'unité, qui offrent plus de possibilités.

A - DETERMINATION DE L'INDICE DE REFRACTION DE LA SOLUTION COLLOIDALE D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM

Rappel théorique

La méthode la plus directe consiste à mesurer l'indice de la substance dispersée, réduite à l'état de poudre ou étirée en film mince. Cette méthode est cependant critiquable dans la mesure où la substance sèche dont on mesure l'indice risque d'être tout-à-fait différente de la substance dispersée, du point de vue propriétés optiques et solvation.

Il est donc plus valable d'effectuer une mesure d'indice sur le système dispersé, la valeur de l'indice de la substance dispersée étant obtenue au moyen d'une règle des mélanges convenables. Nous avons retenu pour nos calculs la règle des mélanges empirique communément utilisée, et en particulier par HELLER [29], sous la forme :

$$\mu_{12} = \mu_1 \Phi_1 + \mu_2 \Phi_2 \quad (19a)$$

μ_{12} indice de réfraction du système dispersé,

μ_1 indice de réfraction du solvant et μ_2 indice de la substance dispersée de concentration c par unité de volume et de densité D .

Φ_1 et Φ_2 sont les fractions volumiques respectives du milieu dispersant et de la substance dispersée.

En faisant intervenir $m = \frac{\mu_2}{\mu_1}$ on peut l'écrire :

$$m = 1 + \left(\frac{\Delta \mu}{\mu_1} \right) \frac{D}{c} \quad (20)$$

cette règle traduit l'hypothèse que l'indice de réfraction d'une solution varie linéairement avec la concentration du soluté, ce qui est généralement vrai pour des concentrations assez faibles.

L'application de cette règle demande aussi que la taille de la particule et son degré de solvation ne varient pas, tout au moins à des concentrations assez faibles.

Si la détermination d'indice s'effectue pour des particules suffisamment grosses, les phénomènes de diffusion qu'elles provoquent vont perturber les mesures de l'indice et dans ce cas, la valeur obtenue sera seulement un indice apparent μ_2' . On aura alors :

$$\mu_{12} = \mu_1 \Phi_1 + \mu_2' \Phi_2 \quad (19b)$$

Pour obtenir l'indice réel à partir de l'indice mesuré, il faut représenter les valeurs de μ_2' en fonction du diamètre des particules. L'extrapolation pour un diamètre supposé nul $(\mu_2')_0$ est peu différente de l'indice réel. Si l'on définit le paramètre x comme étant égal à $\frac{2\pi r}{\lambda'}$ avec r rayon de la particule et λ' longueur d'onde dans le milieu, les différences entre μ_2' et μ_2 deviennent appréciables seulement pour des valeurs de $x \approx 3$, avec un indice relatif $m = 1,20$, ce qui correspond à un diamètre d'environ 400 m μ (millimicrons) limite qui pourra être repoussée pour un indice relatif plus faible.

D'autre part, pour évaluer l'indice de réfraction, il faut connaître la densité de la phase dispersée. Cette densité peut être, soit mesurée directement sur le floculat des sols après séchage ou centrifugation [30] [31], soit prévue par les tables, si on admet une formule chimique bien définie pour les micelles. Dans les deux cas, l'intervention possible du solvant est négligée, ce qui ajoute une cause d'erreur supplémentaire à la détermination de l'indice.

Mesure

Nos mesures sont effectuées à l'aide d'un réfractomètre interférentiel de RAYLEIGH. La lumière incidente était rendue monochromatique par un filtre interférentiel qui nous permet de faire nos déterminations pour $\lambda = 546$ m μ .

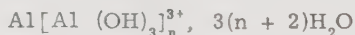
Pour avoir la valeur de la densité et de la concentration de notre système, indispensables au calcul de l'indice, il nous faut considérer les théories analysées dans le chapitre précédent.

Nous sommes ainsi amenés à faire deux hypothèses sur la constitution chimique de la micelle :

- Si nous adoptons le modèle préposé par THOMAS [6], le colloïde correspondrait à la formule :



- Par contre les équations de polycondensation établies par BROSSET [32], [11] conduiraient à la formule suivante :



La solution idéale serait donc de connaître la densité des particules correspondant à ces deux formules, mais il est évident qu'expérimentalement il nous est impossible de l'atteindre car il n'existe aucune méthode qui permette de mesurer la densité des micelles colloïdales sans leur faire subir des traitements préalables, risquant d'en modifier la structure. La seule possibilité qui nous était offerte était de prendre la densité de l'alumine hydratée, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, donnée par les tables et de calculer la concentration de notre système en $Al(OH)_3$.

La densité ainsi choisie est de 2,42 et les concentrations en $Al(OH)_3$ de $4,1 \cdot 10^{-4}$ g/ml.

Dans ces conditions, l'incrément d'indice de réfraction déterminé par

la pente de la droite représentant les variations de l'indice de réfraction des solutions colloïdales en fonction de la concentration, pour la longueur d'onde donnée est : (fig. 3)

$$\frac{\Delta\mu}{c} = 0,064 \pm 0,004$$

qui conduit à une valeur de l'indice relatif $m = 1,11$

Il faut noter que ces valeurs peuvent être considérées, comme une limite maximum supérieure de l'indice, car d'après les hypothèses que nous avons formées, la densité prise est sans doute trop élevée et la concentration trop faible.

Ainsi, si la détermination de notre indice laisse beaucoup d'incertitudes sur la valeur réelle de m , la conclusion certaine qu'elle nous permet de tirer, est que nous sommes en présence d'une particule d'indice relatif très faible. Nous pouvons donc traiter le colloïde d'hydroxyde d'aluminium que nous étudions avec les méthodes simplifiées décrites pour les colloïdes à indice relatif plus faible.

C'est là une exception dans le domaine des colloïdes minéraux, qui nécessitent le plus souvent l'application obligatoire de la théorie de MIE. Mais il faut noter malgré tout que la théorie de MIE qui est générale, si l'on respecte les hypothèses de forme et de monodispersité, reste applicable pour le colloïde en expérience.

Aussi nous a-t-il paru intéressant d'exploiter le caractère particulier du système, pour comparer les résultats obtenus par les deux méthodes.

B - APPLICATION DE LA THEORIE DE MIE AU COLLOIDE D'ALUMINIUM.

L'utilisation de la théorie de MIE repose sur la comparaison des résultats expérimentaux aux graphes théoriques représentant les fonctions de diffusion. Les méthodes sont basées sur la variation de l'intensité diffusée ou transmise en fonction de l'angle θ d'observation, de la polarisation, de la longueur d'onde [33].

Nous avons utilisé deux méthodes, la méthode de l'intensité diffusée spécifique et celle de la dissymétrie. L'application de ces méthodes, exige que les solutions soit assez diluées de telle manière que les particules diffusent indépendamment et que les diffusions multiples soient négligeables. D'autre part elles reposent sur les hypothèses suivantes :

- Sphéricité des particules.
- Isotropie.

- Monodispersité du système, si l'on veut atteindre le rayon réel des particules, sinon nous obtenons seulement le rayon moyen qui dépend de la longueur d'onde utilisée. [33]

Méthode de l'intensité diffusée spécifique

Cette méthode est basée sur une mesure d'intensité diffusée à un angle donné.

Equations utilisées

On définit le rapport $R_{\theta,u}$ par la relation :

$$R_{\theta,u} = \frac{I_{\theta} b^2}{I_o} \quad (21)$$

la notation u se rapporte à de la lumière incidente naturelle, I_{θ} intensité diffusée dans la direction θ , I_o intensité incidente, b : distance du photomultiplicateur au centre diffusant. Pour $\theta = 90^\circ$, ce rapport est appelé le rapport de RAYLEIGH. Quand la particule sphérique est éclairée par de la lumière naturelle, d'énergie unité par unité d'aire transversale, l'intensité diffusée est égale à :

$$I_{\theta} = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 b^2} [i_1(\theta) + i_2(\theta)] \quad (22)$$

$i_1(\theta)$ et $i_2(\theta)$: intensité diffusée lorsque l'onde incidente est polarisée respectivement verticalement et horizontalement. Le rapport R , pour une lumière incidente naturelle sera :

$$R_{\theta,u} = \frac{N\lambda^2}{8\pi^2} [i_1(\theta) + i_2(\theta)] \quad (22 a)$$

en lumière incidente polarisée verticalement et horizontalement nous aurons :

$$R_{\theta,v} = \frac{N\lambda^2}{4\pi^2} i_1(\theta) \quad (22 b)$$

$$R_{\theta,h} = \frac{N\lambda^2}{4\pi^2} i_2(\theta) \quad (22 c)$$

à partir de ces relations on définit l'intensité diffusée spécifique :

$$\frac{R(\theta)}{C}$$

En lumière polarisée verticalement nous aurons :

$$\frac{R_{\theta,v}}{C} = \frac{3}{2D\lambda} \cdot \frac{i_1(\theta)}{x^3} \quad (23)$$

car $C = \frac{ND\lambda^3 x^3}{6\pi^2}$ pour des particules sphériques.

La méthode consistera donc, à comparer les valeurs expérimentales aux graphes théoriques $\frac{i_1(\theta)}{x^3}$ calculés en fonction de x , pour un indice de réfraction m donné.

Ainsi pour $m = 1,11$ le graphe théorique est donné par la figure (3).

Cette méthode nécessite pour son application, un étalonnage préalable de l'appareil de mesure et pour une longueur d'onde choisie, la connaissance de la densité et de la concentration de la phase dispersée.

Méthode de la dissymétrie

La forme des diagrammes de diffusion, dépend pour un indice de réfraction et un état de polarisation donnés, de la taille des particules ; on peut exprimer cette dépendance par le rapport des intensités diffusées pour deux angles symétriques autour de 90° . Ce rapport de dissymétrie s'écrit en lumière polarisée verticalement :

$$Z = \frac{i_1(\theta)}{i_1(180^\circ - \theta)} \quad (24 a)$$

en général on prend $\theta = 45^\circ$ d'où :

$$Z = \frac{i_1(45^\circ)}{i_1(135^\circ)} \quad (24 b)$$

Pour les micelles de forme sphérique et lorsque le milieu est monodispersé, des graphes permettent d'obtenir immédiatement les dimensions. Pour un milieu polydispersé, le diagramme de diffusion est très déformé et les résultats donnés par la méthode de dissymétrie sont très influencés par la présence dans le milieu des grosses particules. La comparaison entre les dimensions obtenues par la méthode d'intensité diffusée spécifique et la méthode de dissymétrie est utilisée parfois, pour évaluer la polydispersité des échantillons.

Conditions expérimentales

Les mesures d'intensité diffusée sont faites à l'aide d'un photogoniomètre type SOFICA, préalablement étalonné à l'aide d'une solution de LUDOX, particules sphériques de taille et d'indice connus [33].

Les solutions étaient débarrassées des poussières par filtration à travers des membranes poreuses "GOTTINGEN GROBB" le diamètre des pores étant de 0,5 à 1μ .

La densité de la particule est prise égale à 2,42, puisque, comme nous l'avons discuté précédemment, la densité de l'alumine amorphe hydratée, doit être la plus proche de la densité de notre micelle ; l'indice relatif de la particule était alors de 1,11.

Résultats

Le diagramme de diffusion du colloïde obtenu en portant $i_\theta = f(\theta)$ est très dissymétrique par rapport à la direction de l'angle $\theta = 90^\circ$.

Dans ces conditions, le rayon des particules évalué à l'aide des mesures d'intensité diffusée à $\theta = 30^\circ$ et $\theta = 90^\circ$ et par la méthode de dissymétrie, est donné par le tableau (4) pour trois colloïdes ayant subi des préparations identiques.

Discussion

Les données du tableau nous montrent des écarts considérables entre les rayons déterminés par les deux méthodes. Pour expliquer ce fait, il faut mettre en cause les hypothèses que l'on a été obligé de poser pour utiliser les méthodes dérivées de la théorie de MIE, c'est-à-dire l'isotropie des particules et leur sphéricité. Le grand écart entre les rayons déterminés par

Tableau 4

Echantillons Rayons	I	II	III
R _{30°}	26 mμ	27 mμ	25 mμ
R _{90°}	20 mμ	21 mμ	18,5 mμ
R _D	96 mμ	97 mμ	96 mμ

la méthode de l'intensité spécifique et celle de la dissymétrie, peut provenir aussi de la polydispersité du milieu, puisque la dissymétrie est très sensible à cette propriété. La théorie de MIE ne permet pas de faire la part des responsabilités de chacun de ces facteurs.

C - APPLICATION DES METHODES SIMPLIFIEES, VALABLES POUR UN INDICE RELATIF VOISIN DE L'UNITE.

Limite de validité

Les calculs utilisés dans cette méthode admettent que l'onde incidente ne subit pas de modifications de phase, du fait de la présence de soluté. Ceci n'est rigoureusement exact, que si l'indice des micelles est le même que celui du solvant, ou bien si les dimensions des éléments diffusants sont faibles par rapport à la longueur d'onde.

On conçoit donc que l'approximation de l'indice relatif voisin de l'unité soit fonction, non seulement de l'indice des particules, mais aussi de leurs dimensions. Pour appliquer ces méthodes simplifiées il faut que soit vérifiée la relation de RAYLEIGH - GANS.

$$2 \times (m - 1) \ll 1 \quad (25)$$

$$\text{ou } x = \frac{2\pi r}{\lambda'}$$

r : rayon de la particule

λ' : longueur d'onde de la lumière dans le milieu.

Pour le colloïde d'hydroxyde d'aluminium dont les valeurs maxima de l'indice peuvent varier de 1,11 à 1,15, il faudra que $2r \ll 450 \text{ m}\mu$; ceci s'applique à une forme sphérique des micelles, or pour les sphères le rapport $\frac{\text{volume}}{\text{surface}}$ étant très grand, il faut tenir compte d'un plus grand nombre d'éléments diffusants internes que pour les autres formes géométriques. Si l'on a affaire à des formes plus minces, de même indice, la relation de RAYLEIGH - GANS sera valable pour des dimensions plus importantes que la taille limite obtenue avec des sphères. Pour des modèles de particules moins compactes, (bâtonnets, pelotes gaussiennes), on pourra se servir de la théorie simplifiée pour des tailles allant jusqu'à $10^4 \text{ \AA}$ et au delà [34].

Equations utilisées

Lorsque l'on opère en lumière naturelle, si l'on admet que les centres diffusants sont indépendants, on peut écrire la loi de RAYLEIGH - GANS :

$$\frac{KC}{R} = \frac{1}{M P(\theta) (1 + \cos^2 \theta)} \quad (26)$$

R_θ étant défini comme au paragraphe précédent, c étant la concentration du soluté, M la masse moléculaire et

$$K = \frac{2 \pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N} \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$$

où n_0 et l'indice du solvant, N le nombre d'AVOGADRO, dn/dc l'incrément d'indice de réfraction de la solution.

$P(\theta)$ est une fonction appelée facteur de diffusion, qui rend compte des interférences se produisant entre les différentes ondelettes émises par les divers points d'un même élément diffusant, dans une direction donnée. $P(\theta) = 1$ pour $(\theta) = 0$ car il n'y a pas de différence de marche dans la direction incidente.

On peut écrire de façon générale

$$P(\theta) = \sum_i \sum_j \frac{\sin h(r_{i,j})}{h(r_{i,j})} \quad (27)$$

ou $r_{i,j}$ et la distance entre deux points diffusant i et j ,

$$h = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{\theta}{2}$$

L'expression de $P(\theta)$ dépend donc de la forme de la micelle, et est influencée par la polydispersité des échantillons.

Si on a affaire à des sphères de rayon R

$$P(\theta) = \left[\frac{3}{h^3 R^3} (\sin hR - hR \cos hR) \right]^2 \quad (28a)$$

Expression que l'on peut retrouver à partir de la Théorie de MIE en faisant tendre vers un, l'indice de réfraction.

Pour les pelotes gaussiennes on a :

$$P(\theta) = \left(\frac{2}{x^2} \right) [e^{-x} - (1 - x)] \quad (28b)$$

où
$$x = \frac{h^2 R^2}{6}$$

Pour les bâtonnets : de longueur L

$$P(\theta) = \frac{1}{x} \int_0^{2x} \frac{\sin \omega}{\omega} d\omega - \left(\frac{\sin x}{x} \right)^2 \quad (28c)$$

où
$$x = h \frac{L}{2}$$

ω étant une variable d'intégration.

La comparaison, entre les fonctions expérimentales et les fonctions théoriques, permet l'évaluation de la forme du soluté.

Il faut remarquer que l'équation (26) n'est valable que lorsque les éléments diffusants sont indépendants. Ceci n'est exact qu'à dilution infinie, et après avoir soustrait la diffusion du solvant. Pour les solutions concentrées, à partir de la théorie des fluctuations, on peut montrer d'après le calcul de DEBYE que :

$$\frac{Kc}{R} = \left(\frac{1}{M} + 2Bc + 3Dc + \dots \right) \cdot \frac{1}{1 + \cos^2 \theta} \cdot \frac{1}{P(\theta)} \quad (29)$$

B et D étant des constantes, correspondant aux deuxième et au troisième coefficient du viriel.

Cette équation montre finalement, que pour obtenir à la fois la fonction $P(\theta)$ qui conduit à la forme et aux dimensions, et la masse moléculaire, on est amené à opérer une double extrapolation à concentration nulle et à angle nul. C'est ce que propose la méthode graphique de ZIMM [35].

Méthode graphique de ZIMM

ZIMM a proposé une méthode graphique permettant d'effectuer les deux extrapolations sur le même diagramme. On porte $\frac{Kc}{R}$ en fonction de la quantité $\sin^2 \frac{\theta}{2} + Ac$; A étant une constante arbitraire.

Les points expérimentaux définissent deux réseaux de courbes :

- Les courbes d'équiconcentration représentant l'inverse de la fonction $P(\theta)$, à une constante près, pour chaque concentration étudiée.
- Les courbes tracées pour un même angle, fonctions uniquement de la concentration.

Ces réseaux conduisent à deux courbes qui doivent se couper sur l'axe des ordonnées, en un point définissant la valeur $\frac{1}{M}$.

Les renseignements que peut nous apporter cette méthode ne se bornent pas à la connaissance de la masse moléculaire. Ainsi la valeur de la constante B est en relation avec les interactions entre micelles ; l'interprétation de la fonction $P(\theta)$, nous apporte de précieux renseignements sur la forme et les dimensions des molécules.

Conditions expérimentales

Nous avons tracé les diagrammes de ZIMM pour les trois échantillons dont nous avons déterminé précédemment les dimensions, par application de la théorie de MIE. Les conditions expérimentales étaient identiques. Le colloïde initial de concentration $4,1 \cdot 10^{-4}$ g/ml (exprimée en $Al(OH)_3$) était dilué pour les mesures, avec de l'eau distillée.

Résultats et discussion

Les diagrammes obtenus sont réguliers, le colloïde ne se modifie donc pas notablement avec la dilution. (Figure 6)

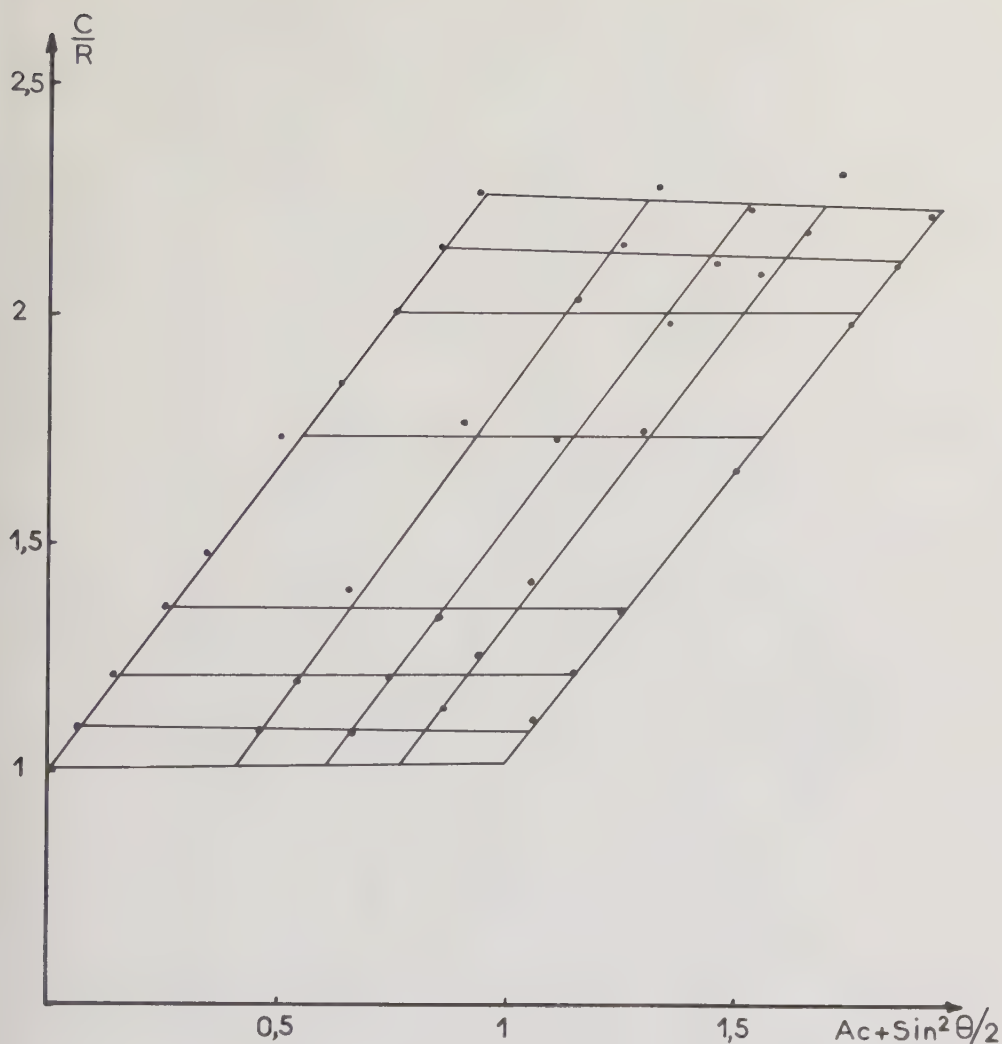


Fig. 6 - Diagramme de ZIMM d'un colloïde.

La pente de l'extrapolation à angle nul est très faible, les interactions entre micelles sont, par conséquent, peu importantes.

Les échantillons I, II et III conduisent à des masses moléculaires moyennes respectivement de $4,7 \cdot 10^7$; $4,4 \cdot 10^7$; et $4,7 \cdot 10^7$.

Nous avons ensuite explicité à partir du diagramme, la fonction $P(\theta)$.

Dans les tableaux (5, 6, 7), nous avons rapproché les valeurs expérimentales, des valeurs données par les fonctions mathématiques, représentatives des diagrammes de diffusion théoriques des solutions colloïdales idéales, de sphères, bâtonnets infiniment minces, pelotes gaussiennes mono-dispersées et polydispersées parfaitement définies.

Tableau 5a

Echantillon 1

θ $P(\theta)$	30°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	150°
Valeurs expérimentales	0,693	0,493	0,369	0,290	0,245	0,215	0,191	0,176	0,165
Pelotes polydispersées $R = 2800 \text{ \AA}$	0,709	0,524	0,389	0,308	0,245	0,207	0,179	0,163	0,149
Bâtonnets $L = 5600 \text{ \AA}$	0,620	0,430	0,336	0,285	0,245	0,218	0,202	0,193	0,181
Agglomérats de 11 sphères alignées de $250 \text{ \AA}$ de rayon	0,639	0,438	0,331	0,276	0,237	0,207	0,185	0,172	0,164
Agglomérats compacts de sphères de $700 \text{ \AA}$ de rayon $a_1 = 1$ $a_2 = 0,6$	0,731	0,531	0,385	0,297	0,243	0,204	0,173	0,149	0,133
Pelotes monodispersées $R = 2999 \text{ \AA}$	0,748	0,573	0,413	0,313	0,245	0,201	0,172	0,156	0,141
Sphères $2320 \text{ \AA}$ de rayon	0,842	0,683	0,514	0,369	0,245	0,162	0,106	0,074	0,048

Tableau 5b
Echantillon 1

$\frac{Q}{\theta/\pi-\theta}$	Valeurs expérimen- tales	Pelotes poly- dispersées R = 2 800 Å	Bâtonnets L = 5 600 Å	Agglomérats de 11 sphères alignées de 250 Å de rayon	Agglomérats com- pacts de sphères de 700 Å de rayon $a_1 = 1$ $a_2 = 0,6$	Pelotes mono- dispersées R = 2 999 Å	Sphères R = 2 320 Å
30°-150°	4,08	4,76	3,42	3,90	5,50	5,3	17,2
45°-135°	2,80	3,21	2,23	2,55	3,56	3,67	9,2
60°-120°	1,94	2,17	1,66	1,79	2,22	2,4	4,85
75°-105°	1,35	1,49	1,31	1,33	1,46	1,56	2,28

Facteurs de dissymétrie

Tableau 6a
Echantillon 2

θ $P(\theta)$	30°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	150°
Valeurs expérimentales	0,666	0,510	0,388	0,311	0,254	0,228	0,206	0,193	0,182
Pelotes polydispersées $R = 2750 \text{ \AA}$	0,716	0,534	0,406	0,316	0,254	0,213	0,186	0,169	0,156
Bâtonnets $L = 5400 \text{ \AA}$	0,641	0,446	0,355	0,294	0,254	0,229	0,208	0,199	0,188
Agglomérats de 10 sphères alignées de $250 \text{ \AA}$ de rayon	0,689	0,490	0,369	0,305	0,266	0,236	0,212	0,196	0,186
Agglomérats compacts de sphères de $700 \text{ \AA}$ de rayon $a_1 = 1$ $a_2 = 0,4$	0,764	0,579	0,431	0,331	0,264	0,217	0,180	0,157	0,140
Pelotes monodispersées $R = 2993 \text{ \AA}$	0,756	0,569	0,425	0,324	0,254	0,209	0,180	0,162	0,146
Sphères $R = 2280 \text{ \AA}$	0,845	0,689	0,526	0,380	0,254	0,170	0,113	0,075	0,054

Tableau 6b
Echantillon 2

$\frac{Q}{\theta/\pi-\theta}$	Valeurs expérimen- tales	Pelotes poly- dispersées R = 2 750 Å	Bâtonnets. L = 5 400 Å	Agglomérats de 10 sphères alignées de 250 Å de rayon	Agglomérats com- pacts de sphères de 700 Å de rayon $a_1 = 1$ $a_2 = 0,4$	Pelotes mono- dispersées R = 2 993 Å	Sphères R = 2 280 Å
30°-150°	3,66	4,58	3,41	3,70	5,45	5,16	15,8
45°-135°	2,64	3,17	2,24	2,50	3,69	3,5	9,15
60°-120°	1,88	2,10	1,71	1,74	2,37	2,36	4,66
75°-105°	1,36	1,48	1,28	1,29	1,53	1,55	2,23

Tableau 7a
Echantillon 3

θ $P(\theta)$	30°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	150°
Valeurs Expérimentales	0, 593	0, 419	0, 316	0, 245	0, 211	0, 183	0, 165	0, 154	0, 146
Pelotes Polydispersées $R = 3\,080\text{ \AA}$	0, 667	0, 478	0, 350	0, 268	0, 211	0, 176	0, 151	0, 148	0, 124
Bâtonnets $L = 6\,470\text{ \AA}$	0, 549	0, 373	0, 297	0, 247	0, 211	0, 191	0, 175	0, 166	0, 156
Agglomérats de 10 sphères alignées de $300\text{ \AA}$ de rayon	0, 600	0, 403	0, 310	0, 258	0, 218	0, 189	0, 171	0, 159	0, 151
Agglomérats compacts de sphères de $700\text{ \AA}$ de rayon $a_1 = 1$ $a_2 = 0, 8$	0, 703	0, 490	0, 346	0, 267	0, 223	0, 192	0, 164	0, 142	0, 126
Pelotes monodispersées $R = 3\,250\text{ \AA}$	0, 690	0, 510	0, 367	0, 278	0, 211	0, 173	0, 148	0, 126	0, 120
Sphères $R = 2\,510\text{ \AA}$	0, 817	0, 635	0, 445	0, 306	0, 211	0, 107	0, 061	0, 039	0, 022

Tableau 7b

Echantillon 3

$\frac{Q}{\theta/\pi-\theta}$	Valeurs expérimen- tales	Pelotes poly- dispersées R = 3 080 Å	Bâtonnets L = 6 470 Å	Agglomérats de 10 sphères alignées de 300 Å de rayon	Agglomérats com- pacts de sphères de 700 Å de rayon $a_1 = 1$ $a_2 = 0,8$	Pelotes mono- dispersées R = 3 250 Å	Sphères R = 2 510 Å
30°-150°	4,06	5,37	3,52	3,97	5,58	5,7	36,5
45°-135°	2,72	3,23	2,25	2,54	3,45	4,05	16,3
60°-120°	1,91	2,31	1,70	1,81	2,11	2,48	7,25
75°-105°	1,33	1,52	1,41	1,36	1,39	1,6	2,85

La comparaison des valeurs expérimentales aux valeurs théoriques, nous conduit aux conclusions suivantes :

- La distribution angulaire de la lumière diffusée par l'hydroxyde d'aluminium colloïdal est incompatible avec une forme sphérique de la micelle.

- La fonction $P(\theta)$ expérimentale, s'insère entre les fonctions théoriques, données par les pelotes gaussiennes (coils) et par les bâtonnets infiniment minces.

- La prise en considération de la fonction $P(\theta)$, quelque soit le modèle choisi, conduit à admettre pour la micelle, des dimensions d'un ordre de grandeur bien supérieur à ce que laissaient prévoir les mesures d'intensités absolues, interprétées selon la théorie de MIE.

D - ESSAI D'ANALYSE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR CE SYSTEME, PAR LA THEORIE DES AGREGATS.

La fonction $P(\theta)$ expérimentale, ne s'apparentant que de très loin aux formes étudiées jusqu'alors, nous avons pensé que la solution d'hydroxyde d'aluminium pourrait-être formée, non de micelles isolées mais d'agréats. Cette hypothèse pouvait être soutenue par les études de BERESTNEVA et KARGUIN [36] déjà citées, qui ont montré, que dans le cas d'un sol d'hydroxyde d'aluminium préparé directement par addition d'ammoniaque, à une solution de $AlCl_3$, et non par précipitation de l'hydroxyde suivie d'une peptisation, il y avait formation de particules sphériques amorphes. On peut donc supposer, que lorsqu'il y a précipitation totale de l'hydroxyde, il se produit une agglutination de ces particules sphériques et que la peptisation ultérieure les redisperse. Si la dispersion n'est pas totale, on doit obtenir des micelles formées d'agréats. Nous avons par suite essayé de traiter le problème de la diffusion lumineuse du colloïde d'hydroxyde d'aluminium, selon la théorie des agrégats, développée par BENOIT [37].

Théorie

Cette théorie établie par BENOIT et appliquée à l'étude d'un latex de polyvinyle, concerne les solutions qui ne sont pas infiniment diluées et dans lesquelles il faut tenir compte des corrélations entre la position des molécules, corrélations qui affectent à la fois la valeur absolue de l'intensité diffusée et sa répartition angulaire.

BENOIT et ses co. ont étudié le cas où l'on peut diviser les interactions entre les particules en deux catégories :

- a) Les interactions entre particules, qui sont en général éloignées les unes des autres.

- b) Les interactions, qui existent, lorsque deux ou plusieurs particules adhèrent les unes aux autres. L'étude de ce type d'interaction permet, dans certains cas, d'interpréter les résultats que l'on obtient en présence d'agréats.

Nous avons vu que la fonction $P(\theta)$ se présente sous la forme générale (27)

$$P_{\theta} = \sum_i \sum_j \frac{\sin h(r_{i,j})}{h(r_{i,j})}$$

ou $(r_{i,j})$ est la distance entre deux éléments diffusants i et j . $h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ et λ est la longueur d'onde dans le milieu.

Pour certaines formes simples, il est possible d'évaluer la double somme :

Ainsi pour des sphères isolées, isotropes et identiques de rayon R on a :

$$P(\theta) = \left[\frac{3}{h^3 R^3} (\sin hR - hR \cos hR) \right]^2$$

Si l'on suppose que ces sphères forment entre elles des agrégats quelconques, la lumière diffusée par le sol sera représentée par la fonction :

$$P(\theta) = AP_1(\theta) \left[1 + \frac{2}{v} \sum_n v_n \frac{n(n-1)}{2} < \frac{\sin hR}{hR} >_n \right] \quad (30)$$

A et h sont des constantes pour des conditions expérimentales données :

v étant le nombre total de sphères

v_n le nombre des agrégats de n sphères

$< \frac{\sin hR}{hR} >_n$ la moyenne de la quantité $\frac{\sin hR}{hR}$ prise sur toutes les distances

R entre les centres de sphères réunies en agrégats.

Nous nous sommes proposés deux modèles d'agrégats :

a) Nous avons tout d'abord considéré le cas appliqué par BENOIT à l'étude d'un sol de sphères isolées et d'agglomérats, formés d'un nombre limité de sphères de structure compacte, en ne conservant que les premiers termes du facteur entre crochets. On peut expliciter :

$$R(\theta) = A \cdot P_1(\theta) \frac{1 + a_1 \frac{\sin 2hR}{2hR} + a_2 \frac{\sin 4hR}{4hR}}{(1 + a_1 + a_2)} \quad (31)$$

a_1, a_2 sont des fonctions linéaires du premier degré, des concentrations C_n ($C_n = v_n n M_0$, M_0 étant la masse d'une sphère élémentaire).

b) Nous avons traité ensuite le cas d'un sol constitué de n sphères se touchant et ayant des centres alignés. Nous exprimons $R(\theta)$ sous la forme :

$$R(\theta) = A \cdot P_1(\theta) \frac{\frac{n}{2} + \sum_{p=1}^{n-2} (n-p) \frac{\sin 2phR}{2phR}}{\frac{n}{2} + \sum_{p=1}^{n-2} (n-p)} \quad (32)$$

Résultats Expérimentaux

Une programmation de ces deux relations sur ordinateur I.B.M. 620, nous a permis de construire une série d'abaques correspondant à différentes valeurs des paramètres(*).

Nous avons ensuite comparé les fonctions $P(\theta)$ expérimentales, aux abaques de ces nouveaux modèles.

Dans les trois tableaux (5, 6, 7) nous donnons les valeurs expérimentales des fonctions $P(\theta)$, concernant les trois échantillons, ainsi que les valeurs théoriques les plus proches, obtenues en prenant successivement pour modèle de la micelle, des agglomérats de sphères identiques alignées et des agglomérats de sphères compactes. Nous donnons également dans chaque cas les valeurs des quantités $Q\left(\frac{\theta}{\pi - \theta}\right)$, rapports des intensités diffusées en deux directions données, pour les fonctions expérimentales et pour les fonctions théoriques, déjà considérées. Cette représentation met particulièrement en évidence, la meilleure concordance des valeurs expérimentales, avec les valeurs théoriques, correspondant à un modèle de sphères alignées.

Discussion et interprétation

Les résultats précédents, montrent que les diagrammes de diffusion du colloïde d'hydroxyde d'aluminium étudié, peuvent être interprétés dans la limite de la précision des mesures, par le diagramme théorique d'un sol d'agrégats de sphères identiques accolées et alignées en bâtonnets rigides.

Il serait hasardeux de conclure que ce modèle idéal, représente exactement la réalité. On peut imaginer d'autres modèles à micelles non rigides et polydispersées qui expliqueraient peut-être, la diffusion expérimentale. Mais nous risquons alors d'être arrêté par le traitement mathématique du problème.

Sans donc prétendre à un modèle concret, certains points essentiels peuvent être retenus.

Tout d'abord, l'élément unitaire diffusant doit avoir une forme allongée et son épaisseur ne doit pas être infiniment mince. Le modèle étudié, nous conduit à une évaluation approximative de ses deux paramètres. Cette hypothèse n'est pas en contradiction avec l'étude par microscopie électronique, que donne TURKEVITCH [38] concernant le mécanisme de formation de l'alumine colloïdale: "Tout d'abord formation de petits granules d'hydroxyde d'aluminium. Ces granules s'associent pour former des chaînes flexibles; enfin, il peut y avoir apparition de forces latérales qui donnent une configuration en fibres alignées qui s'associent, lors du vieillissement, pour donner une phase cristalline stratifiée, ou bien formation d'un gel qui aurait la structure de bâtonnets rigides orientés au hasard". Il n'est donc pas anormal, que la micelle colloïdale que nous étudions, présente les caractéristiques citées plus haut.

Une autre remarque a trait à la constitution même de la micelle. Considérons les masses moléculaires obtenues par le tracé de ZIMM. Elles sont évaluées à partir d'un incrément d'indice de réfraction, calculé en exprimant

(*) Je tiens à remercier M^r FLEURY pour l'aide précieuse qu'il a bien voulu nous apporter dans ces calculs.

les concentrations en hydroxyde d'aluminium ; leurs valeurs représentent essentiellement, la teneur en hydroxyde d'aluminium de la micelle. Si on compare ces chiffres aux volumes définis par les modèles théoriques des sphères alignées, on trouve que dans la particule entre seulement 10 % d'hydroxyde d'aluminium, les 90 % restant, devant nécessairement être constitués par le solvant. Ce résultat est très approximatif, mais l'incertitude sur l'incrément d'indice et sur la représentation géométrique de la particule, ne lui enlève pas sa signification d'ordre de grandeur. Il faut donc conclure à la présence dans ce colloïde minéral, d'une proportion de solvant très élevée.

Cette constatation est compatible avec les résultats de BERESTNEVA et KARGUIN [36], qui voient dans les particules primaires constitutives d'un sol, un assemblage lâche, qui n'évolue que très lentement dans le cas de l'hydroxyde d'aluminium, vers des structures plus condensées. Elle rejoint aussi les idées de DUCLAUX [39] sur l'importance des inclusions de solvant dans les micelles minérales.

CONCLUSIONS

Dans cette partie de notre travail, nous avons essayé de définir le colloïde d'hydroxyde d'aluminium du point de vue forme et taille.

La faible valeur de l'indice de réfraction du colloïde, nous a permis d'utiliser comme méthode d'étude, les méthodes dérivées de la théorie générale de MIE, mais aussi celles qui ont été mises au point pour les colloïdes organiques, méthodes moins restrictives que les premières, et qui permettent des interprétations beaucoup plus complètes du sol.

Les deux méthodes dérivées de la théorie de MIE, appliquées à notre système, ont donné des résultats divergents que l'on a attribués aux hypothèses posées par cette théorie, qui ne doivent certainement pas s'adapter à notre cas.

Par contre une analyse plus fine de notre sol par les méthodes habituellement utilisées pour les macromolécules organiques, nous a amenés à des hypothèses sur la forme et la constitution de notre micelle colloïdale.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DE L'INTERACTION GÉLATINE-COLLOÏDE ESSAI DE STABILISATION

Le colloïde d'hydroxyde d'aluminium que nous venons de proposer et de caractériser, est parfaitement stable dans le temps, mais sa résistance à une augmentation de force ionique est peu élevée, car si nous le soumettons au critère de stabilité que nous avons choisi, c'est-à-dire possibilité d'existence en milieu NaCl 0,15 M, il floccule rapidement.

Pour obtenir un colloïde stable en présence d'électrolyte, il est nécessaire de faire appel à un stabilisant macromoléculaire.

Nous avons choisi la gélatine parce qu'elle est le stabilisant des colloïdes minéraux le plus couramment utilisé, nos résultats pourront avoir aussi un certain intérêt pour d'autres systèmes, et surtout parce qu'elle conduit, avec des quantités faibles à une stabilité remarquable du sol. Des essais effectués avec du DEXTRAN nous ont montré par exemple que la quantité nécessaire pour obtenir une stabilisation suffisante, était d'un ordre de grandeur 5 à 10 fois plus grand.

La gélatine est de nature protéique, mais c'est une protéine dénaturée. Elle a la structure primaire du collagène dont elle est issue mais la transition collagène-gélatine entraîne la disparition de la structure secondaire. Le comportement en solution, à température suffisamment élevée, de la gélatine est assimilé à celui d'un haut polymère synthétique en chaîne linéaire. Les gélatines se différencient par une composition en acides aminés légèrement variable, selon leur origine, mais surtout par des comportements électrolytiques et des distributions de masses moléculaires qui sont fonctions des traitements divers subis par les précurseurs lors de la dénaturation.

Pour caractériser un échantillon de gélatine, on doit faire appel à l'analyse chimique ou aux courbes de titrage, pour préciser l'aspect polyampholyte des molécules, et d'autre part aux techniques habituelles de déterminations des hauts polymères.

Dans l'étude de la stabilisation que nous voulons aborder, on peut ainsi considérer deux facteurs d'interaction entre stabilisant et stabilisé:

- Le facteur que l'on peut appeler chimique, de la liaison métal-protéine, lié essentiellement à la structure primaire de la protéine et qui pour ce système a déjà été abordé par d'autres auteurs [40].

- Le facteur d'encombrement stérique qui fait intervenir les dimensions et la forme des éléments réactifs et qui retiendra plus particulièrement notre attention.

Il était donc nécessaire que nous disposions de divers échantillons de gélatine, bien définis et ne différant strictement que par la masse moléculaire des molécules. Pour cela, il faut fractionner un même lot de protéine.

Ne disposant pas d'ultracentrifugeuse préparative, nous nous sommes adressés à la méthode classique de coacervation.

Nous avons aussi utilisé, pour obtenir des masses moléculaires différentes, la dégradation thermique.

Successivement, nous analyserons ces méthodes et décrirons leurs applications. L'étude acido-basique et diffusimétrique des gélatines obtenues, nous permettra d'apprécier les résultats auxquels on aboutit.

1 - PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

A - FRACTIONNEMENT PAR COACERVATION

Selon la conception de BUNGERBERG de JONG [41] la coacervation est un cas particulier de dimixtion qui s'observe avec un assez grand nombre de systèmes macromoléculaires, lorsqu'à une solution vraie de macromolécules, on ajoute un non solvant, qui désolvate partiellement le soluté. Les plus grosses molécules se concentrent dans la phase coacervée, les plus petites dans l'excès du solvant.

Inversement, en diminuant progressivement la concentration d'agent coacervant, on fait passer dans la couche solvante, des molécules de plus en plus lourdes ; c'est la marche théorique du fractionnement par coacervation, qui est ainsi l'analogie d'une distillation fractionnée comme l'a montré DOBRY [42]. Cette technique de fractionnement est intéressante parce que les systèmes sont thermiquement réversibles et parce que la séparation des phases est simple et efficace.

Pour fractionner la gélatine, on utilise généralement la coacervation des solutions aqueuses de gélatine par l'éthanol. Plusieurs techniques ont été proposées, la plus ancienne est celle de POURADIER [43], des modifications ultérieures ont été apportées par STAINBY [44], COURTS [45], VEIS et COHEN [46, 47, 48] ; les difficultés de la méthode proviennent du temps très long de décantation nécessaire à la séparation des phases, le séjour prolongé à 37° pouvant entraîner des phénomènes d'hydrolyse. D'autre part, les diverses fractions obtenues étant en solution alcoolique, il est nécessaire d'éliminer l'alcool, sans modifier la protéine, dont la remise en solution se fait souvent avec difficulté.

Protocole Expérimental

Nous avons adopté le protocole expérimental suivant :

A 468 millilitres d'une solution contenant 5,28 % grammes de gélatine, on ajoute, en agitant fortement 732 millilitres d'alcool éthylique à 96°. Ces solutions ayant séjourné 14 heures dans une enceinte thermostatée à 37°, le mélange est à nouveau placé à 37° jusqu'à la complète séparation des phases coacervat et surnageant, séparation, qui se produit environ 4 à 5 jours après l'opération, on retire alors le surnageant qui constitue la fraction I. Un dosage d'alcool et de gélatine effectué sur la fraction donne comme degré alcoolique 61° et 0,91 % gramme de gélatine.

Le coacervat est repris par de l'alcool de façon à ce que le milieu titre 55°. Le surnageant retiré quatre jours après, a un degré alcoolique de 59 et un pourcentage en gélatine de 0,213 gramme % ; le deuxième coacervat est à nouveau repris par de l'alcool, le mélange titre 51°. Après séparation des phases, on obtient la fraction III, constituée par le surnageant contenant 0,23 g % de gélatine, et une teneur en alcool de 57° ; le coacervat formant alors la fraction 4 a un degré alcoolique de 15,7° et contient 3,3 % grammes de gélatine.

On élimine ensuite l'alcool des fractions suivant le procédé indiqué par STAINBY [49], par distillation sous vide à la température de 30 à 40°.

B - DEGRADATION THERMIQUE

La gélatine sous l'action de la chaleur est le siège d'une dégradation hydrolytique qui scinde les molécules de gélatine en molécules de masses moléculaires plus faibles.

Nous avons effectué des dégradations de gélatine en solution aqueuse à 6 %, à l'autoclave à 120°. On réalise des temps de dégradation allant de 20 minutes à 8 heures. On obtient ainsi des lots de gélatine de masses moléculaires différentes.

2 - CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

A - ETUDE POTENTIOMETRIQUE

Le comportement acido-basique de la gélatine est étudié par titrage électrométrique. Il permet de déterminer les proportions respectives des divers groupements, dont la nature est connue par ailleurs, d'après les études sur d'autres protéines et de donner les constantes des équilibres acide-base auxquels ils participent. Schématiquement, on effectue un titrage de la gélatine par un acide ou une base, titrage au cours duquel se dissocient successivement, les divers types de groupements latéraux ou terminaux. On analyse les courbes de titrage pour en séparer les diverses constantes.

Le titrage potentiométrique est basé sur la théorie de la dissociation d'un polyélectrolyte : on suppose que la dissociation moyenne, par groupe ionisable est identique pour la solution d'une mole de polyacide P, à m groupes acides, et pour la solution de m moles d'un monoacide A de même constante de dissociation intrinsèque.

Or, ceci suppose l'hypothèse fondamentale, qu'à chaque degré de dissociation toutes les configurations possibles soient énergétiquement équivalentes, ce qui réclame l'absence d'interaction entre les groupes, ou bien un degré de symétrie élevé, conduisant à une interaction uniforme entre tous les groupes.

Cependant, dans les cas réels, il faut tenir compte de diverses interactions entre les ions mobiles et les charges fixées sur le polyacide, et ceci fait intervenir la configuration du polyélectrolyte en solution, qui est en général mal connue. On est donc conduit à admettre un modèle moléculaire raisonnable. En accord avec les remarques précédentes, le modèle adopté par LINDERSTROM-LANG [50] est le plus simple, parce que le plus symétrique. On admet que la molécule peut être représentée par une sphère, sur laquelle sont répartis les groupes ionisables, avec une densité de charge uniforme.

Quoique le modèle moléculaire à distribution de charges sphériques superficielles uniforme paraît être lui-même une simplification hardie de la réalité, dans la plupart des cas, on admet que la forme de la molécule est moins importante que sa rigidité, et de ce fait, la théorie de la dissociation d'un polyélectrolyte établie pour une molécule à symétrie sphérique, peut être appliquée, non seulement à quelques protéines globulaires, ou à certains polyélectrolytes linéaires dans un état très contracté de la pelote statistique, mais encore à des polyacides linéaires.

Nous appliquerons donc cette théorie à la dissociation de la gélatine, la validité de cette application ayant été testée récemment par COMBET [51] à l'aide d'études comparatives par potentiométrie et chromatographie. Dans ces conditions, le titrage par une base donnée des groupes acides d'une protéine peut être représenté par une équation du type :

$$pH = pk' + \log \frac{\bar{h}_1}{m_1 - \bar{h}_1} - \overline{XZ} \quad (33)$$

dans laquelle m_1 représente le nombre de groupes dans cette classe, parmi lesquels en moyenne $\bar{h}_1$ sont dissociés ; Z est la charge nette moyenne, portée par la molécule, $\bar{X}$ une fonction de la géométrie de la molécule, de la force ionique du milieu, de la température, différente pour chaque système ; $pk = \log k'$, constante intrinsèque apparente d'ionisation.

Le nombre total de protons dissociés, compte tenu des classes de groupes, est alors

$$\bar{h} = \sum_{i=1}^n \bar{h}_i \quad (34)$$

Moyennant certaines hypothèses, comme l'exclusivité de la combinaison des groupes avec les protons, les diverses grandeurs des équations (33) et (34) peuvent être connues, et X sera considéré comme un paramètre expérimental. Selon la théorie simple des protéines, X prend la valeur :

$$X = 0,868 \omega = \text{constante} \quad (35)$$

équation que nous poserons comme hypothèse pour l'étude que nous allons faire.

Nous utilisons la méthode expérimentale exposée en détail par COMBET [52] [53] [54] [55] qui en donne de plus la validité et les limites d'application. Nous nous bornerons à donner les conditions expérimentales dans lesquelles ont été effectuées nos mesures, et les grandes lignes de la méthode qui nous a permis l'interprétation des résultats.

Conditions expérimentales

On suit par des mesures potentiométriques, à l'aide d'une électrode de verre et d'une électrode de référence au calomel, la variation du pH d'une solution de gélatine acidifiée, lorsqu'on ajoute une solution alcaline. La solution est constamment agitée, thermostatée à 27° et maintenue sous atmosphère d'azote ; le solvant utilisé est du nitrate de potassium 0,5 M qui permet de maintenir une force ionique à peu près constante, le milieu ne subissant pas de modifications notables dues à la présence de la protéine. La solution est portée à un pH assez bas, de façon à obtenir une courbe de titration complète, de part et d'autre du pH_1 .

La gélatine étudiée, provenait de "TOUZART et MATIGNON" ; son pourcentage d'humidité déterminé par séchage sous vide en présence de P_2O_5 , était de 12 %. Les solutions sont réalisées en faisant disperser, à l'étuve maintenue à 37°, le poids de gélatine que l'on veut doser, soit de 1 à 5 grammes %, les résultats étant indépendants de la concentration dans cette zone.

Pour les mesures, on prélève une certaine quantité de cette solution que l'on met en milieu NO_3K 0,5 M et que l'on acidifie à l'aide d'une quantité fixe de SO_4H_2 ; on titre ensuite par de la potasse décarbonatée, conservée sous atmosphère d'azote, et de molarité m' .

Equations principales

La courbe de titration $pH = f(v)$ nous permet d'obtenir le nombre de protons n_H^+ , combinés à 1 gramme de gélatine, à partir de l'état isoionique, en fonction des volumes de potasse, V_1 et V_2 nécessaires, pour amener au pH donné, respectivement, la solution de gélatine et une solution ayant même solvant, mais dépourvue de gélatine, d'après la relation suivante :

$$n_H^+ = \left[V_0 - (V_0 - V_1) \frac{V + V_2}{V + V_1} - V_2 \right] \frac{m'}{G} 10^{-3} \tag{36}$$

V_1, V_2, V_0 : volumes exprimés en millilitre ; V_0 est le volume nécessaire pour amener la solution témoin à pH 7.

V : volume total de la solution titrée.

G : la masse en gramme de la gélatine titrée, calculée en prenant le volume partiel de la gélatine égal à 0,74.

la courbe $n_H^+ = f(pH)$ nous donne les valeurs de n_H^+ maximum et de n_H^+ .

Le nombre de groupements ionisés, en fonction du pH sera :

$$\bar{h} = n_H^+ \text{ max} - n_H^+ \tag{37}$$

Méthode d'interprétation des courbes de dissociation

La méthode consiste à séparer la courbe potentiométrique en trois zones, à l'intérieur desquelles les variations de pH sont attribuées au phénomène d'ionisation d'un ou plusieurs groupes déterminés, dont on connaît d'autre part, la constante d'ionisation apparente et la zone de dissociation approximative.

Le tableau suivant nous donne les principaux groupes constitutifs, dont nous aurons à tenir compte.

Groupe	Origine	pK	Zone de dissociation : pH
Carboxyles	groupe terminal	3,0- 3,2	} de 2 à 5,5 ou 6
	ac. aspartique	3,0- 4,7	
Carboxyles	ac. glutanique	4,4	
Imidazoles	histidine	6,0- 7,0	} de 5,5 à 8 environ
Aminé	groupe terminal	7,6- 8,4	} de 8 à 12
Aminé	lysine	9,4-10,6	
Phénolique	tyrosine	9,8-10,4	
Sulfhydrique	cystéine	10	
Guanidine	arginine	11,6-12,6	au dessous de 10

Lorsque le nombre de carboxyles est assez grand dans une protéine, et que leur zone de dissociation n'interfère pas avec la zone de dissociation des autres groupes, une valeur approchée de ω peut être obtenue, expérimentalement, à partir de l'équation de LINDERSTROM - LANG :

$$\left(\frac{d(pH)}{dh} \right)_{h=\frac{1}{2}} = 0,868 \left(\omega + \frac{2}{m_1} \right) \tag{38}$$

dont le premier membre de l'équation est la pente de la courbe de dissociation de la gélatine, au point milieu du titrage des groupes 1. m_1 est connu approximativement en considérant le pK et la zone de dissociation de ces groupes ; on peut donc déterminer une valeur approchée de ω , en traçant la courbe $h = f(pH)$; d'autre part l'équation (33) peut se mettre sous la forme :

$$\log \bar{h}_1 - pH - 0,868 \omega \bar{Z} = \log (m_1 - \bar{h}_1) pk'_1 \quad (39)$$

et si on désigne le premier membre par $\log Y$

$$Y = 10^{(\log \bar{h}_1 - pH - 0,868 \omega \bar{Z})} = k'_1 (m_1 - \bar{h}_1) \quad (40)$$

au début de la dissociation, seule intervient l'ionisation du premier groupe, d'où $\bar{h}_1 = \bar{h}$ et $\bar{Z} = (\bar{h}_1 - \bar{h})$, $\bar{h}_1$ étant le nombre moyen de protons dissociés au point isoionique. Un graphique de la variation de Y en fonction de $\bar{h}_1$, nous donne par extrapolation l'abscisse à l'origine m_1 . Si nous reportons cette valeur m_1 dans l'équation (38), nous obtiendrons une valeur généralement différente pour ω qui permet d'obtenir une variation linéaire $Y = f(h_1)$, où l'ordonnée à l'origine fournit une valeur de la constante intrinsèque d'ionisation k'_1 . Sinon il faut étudier la variation graphique en fonction de $\bar{Z}$, du pK expérimentale, donnée par la relation :

$$pK' = pH - \log \frac{\bar{h}_1}{m_1 - \bar{h}_1} = pk'_1 - 0,868 \omega Z \quad (41)$$

la pente de cette droite donne ω et l'ordonnée à l'origine pk'_1 .

A l'aide des mêmes équations, on pourra étudier la dissociation des groupes imidazoles et des groupes aminés, en tenant compte pour le groupe 2, que le nombre de groupements dissociés $\bar{h}_1$, sera la différence entre le nombre total de groupes ionisés et le nombre de groupes ionisés appartenant au groupe 1

$$\bar{h}_2 = \bar{h} - \bar{h}_1 \quad (42)$$

de même le nombre de groupements dissociés du groupe 3 sera

$$\bar{h}_3 = \bar{h} - (\bar{h}_1 + \bar{h}_2) \quad (43)$$

Résultats expérimentaux

a) Gélatine non dégradée

Les résultats que nous donnons ont été obtenus, après avoir effectué plusieurs dosages, sur des solutions prises dans les mêmes conditions de force ionique et de température, et en faisant la moyenne des résultats trouvés pour chaque dosage, au lieu de porter sur le même graphique tous les points expérimentaux, correspondant aux différents dosages. (Figure 7 tableau 8).

On rapporte toutes les mesures à 10^5 grammes de gélatine. La détermination approximative de m_1 (fig. 8) compte tenu des valeurs données dans le tableau précédent, donne 114,5 groupements du groupe 1, ($-COOH$), la détermination graphique de $\left(\frac{d(pH)}{dh}\right)_{h=\frac{1}{2}}$ et la valeur de m_1 portées dans l'équation (38) fournit comme valeur de ω :

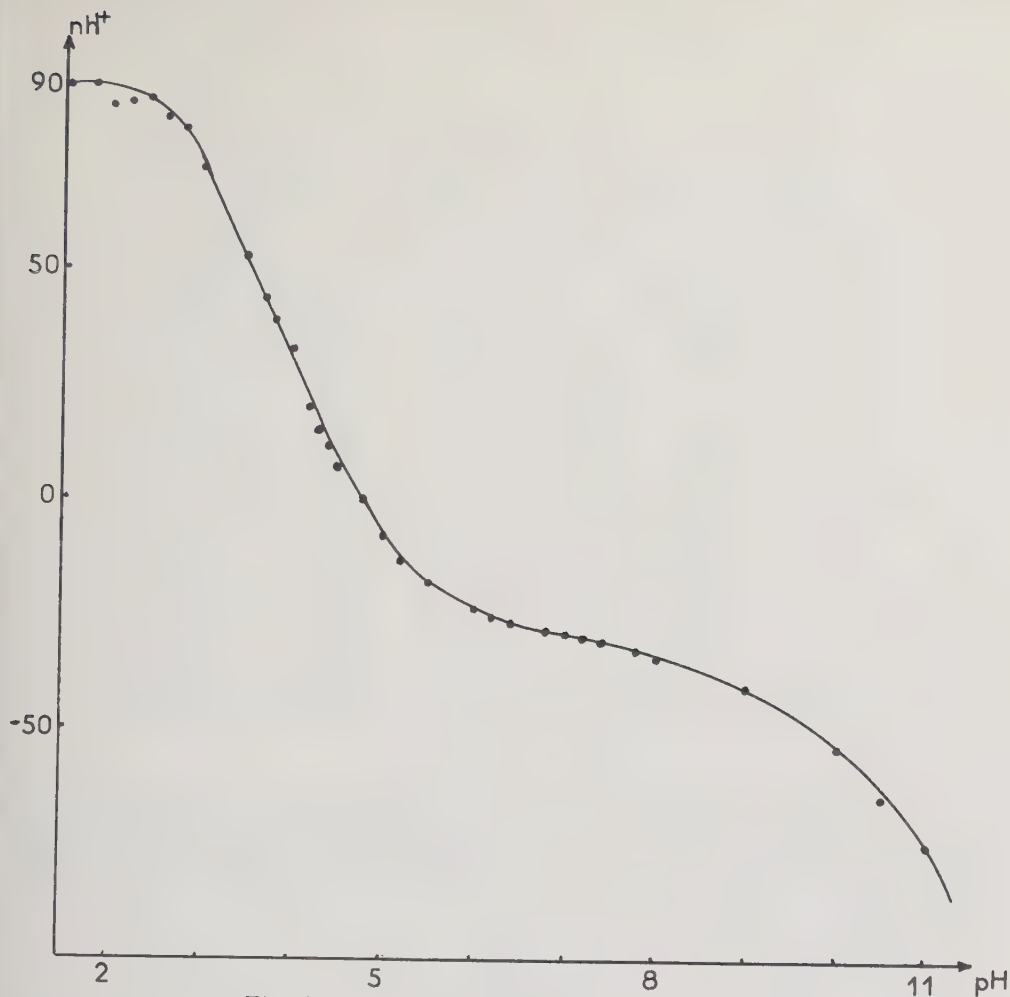


Fig. 7 - Courbe de dissociation de la gélatine.

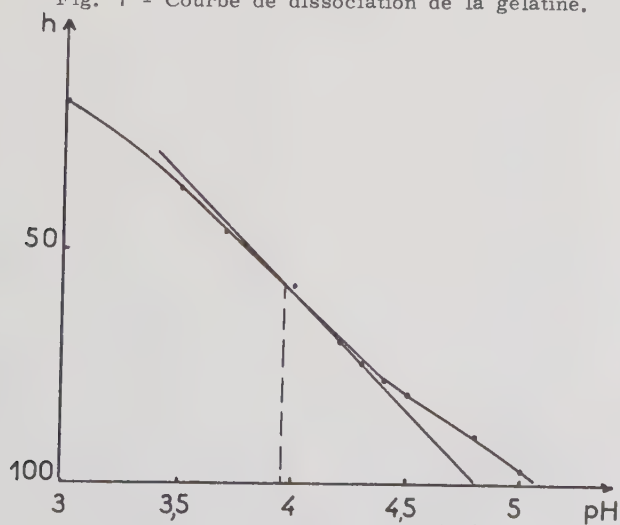


Fig. 8 - Détermination de $\left(\frac{d(pH)}{dh}\right)_{n=\frac{1}{2}}$

Tableau 8
Courbe de dissociation de la gélatine non dégradée

pH	n_H^+	$\bar{h}$	pH	n_H^+	$\bar{h}$
1,8	+ 90,2		5	- 8,7	98,7
2	85,6	4,4	5,2	- 13,1	103,1
2,2	86,6	3,4	5,5	18,3	108,3
2,4	87,9	2,1	6	23,6	113,6
2,6	83,3	6,7	6,2	25,2	116,2
2,8	80,7	9,3	6,4	27,2	117,2
3	72,1	17,9	6,8	28,5	118,5
3,5	53,1	36,9	7	29,3	119,3
3,7	44	46	7,2	30	120
3,8	39	51	7,4	31	121
4	32,5	57,5	7,8	32,9	122,9
4,2	30	70	8	34,1	124,1
4,3	25,5	74,5	9	40,7	130,7
4,4	22	78	10	53,5	143,5
4,5	7,6	81	10,5	64,8	154,8
4,8	0	90	11	75,1	165,1

$$\omega = 0,00436$$

Si l'on porte cette valeur de ω dans l'équation (40) et que l'on trace la courbe $Y = f(\bar{h}_1)$, la figure 9 extrapolée à $Y = 0$, donne une nouvelle valeur, pour le nombre m_1 de groupes $-\text{COOH}$, de 117. Le facteur ω calculé à partir de cette valeur de m_1 est de 0,0047.

Tableau 9

pH	$\bar{h}_1$	$\log \bar{h}_1$	$\bar{Z}$	$0,868 \omega \bar{Z}$	$\log Y$	$\text{colog } Y$	$Y \cdot 10^3$
2,2	3	0,47712	87	0,356	2,0789	$\bar{3},922$	8,55
2,6	7	0,84510	83	0,340	2,0949	$\bar{3},81$	6,45
3	18	1,25527	72	0,295	2,0398	$\bar{3},961$	9,14
3,2	24	1,38021	65	0,266	2,0858	$\bar{3},915$	8,22
3,5	37	1,56820	53	0,217	2,1488	$\bar{3},852$	7,11
3,7	46	1,66276	44	0,18	2,2173	$\bar{3},783$	6,07
3,8	51	1,70757	39	0,159	2,2515	$\bar{3},748$	5,6
4	60	1,77815	30	0,123	2,3449	$\bar{3},656$	4,53
4,2	70	1,84510	20	0,082	2,4369	$\bar{3},564$	3,66
4,3	74,5	1,87216	15,5	0,0635	2,4914	$\bar{3},51$	3,23
4,4	78	1,89763	12	0,049	2,5514	$\bar{3},449$	2,8
4,5	81	1,90849	9	0,036	2,6275	$\bar{3},373$	2,36
4,8	90	1,95424	0	0	2,8458	$\bar{3},155$	1,43
4,9	94	1,97772	- 4	- 0,0163	2,906	$\bar{3},094$	1,24
5	97	1,99432	- 7	- 0,0286	2,9771	$\bar{3},023$	1,05
5,2	102	2,01316	12	- 0,049	3,1379	$\bar{4},863$	0,73
5,5	108	2,03463	18	- 0,0737	3,3917	$\bar{4},60$	0,399
6	113,5	2,05538	23,5	- 0,096	3,8487	$\bar{4},16$	0,14

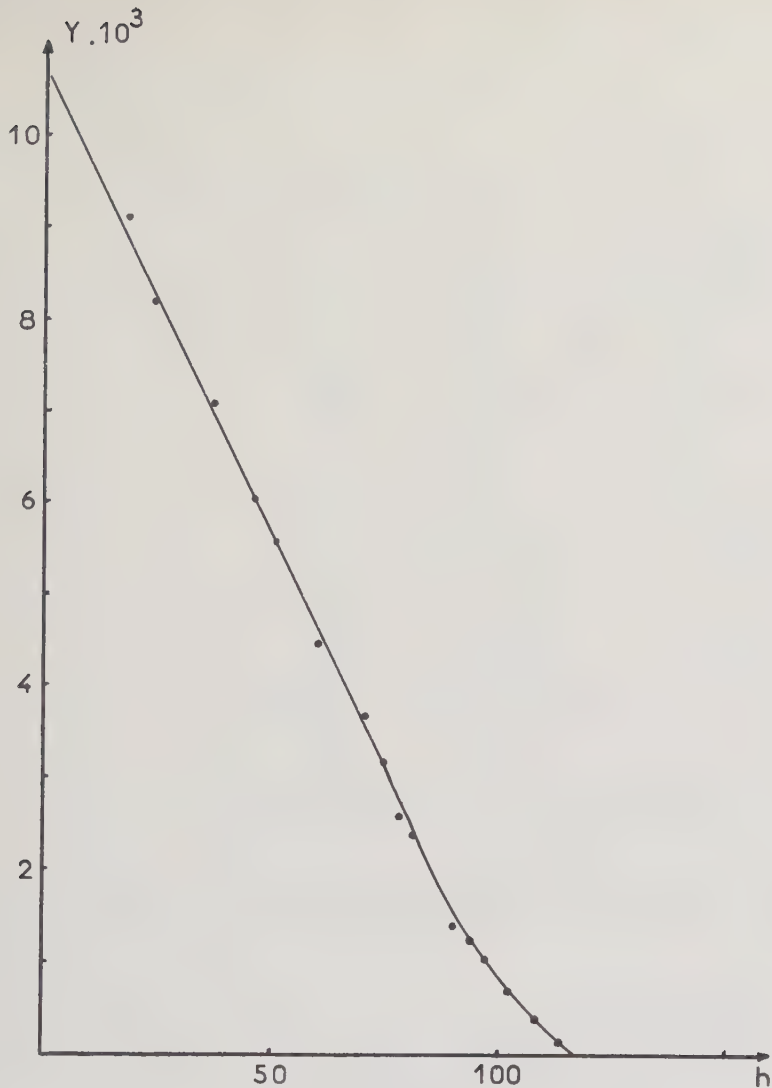


Fig. 9 - Analyse des groupes, de la 1^{ère} classe.

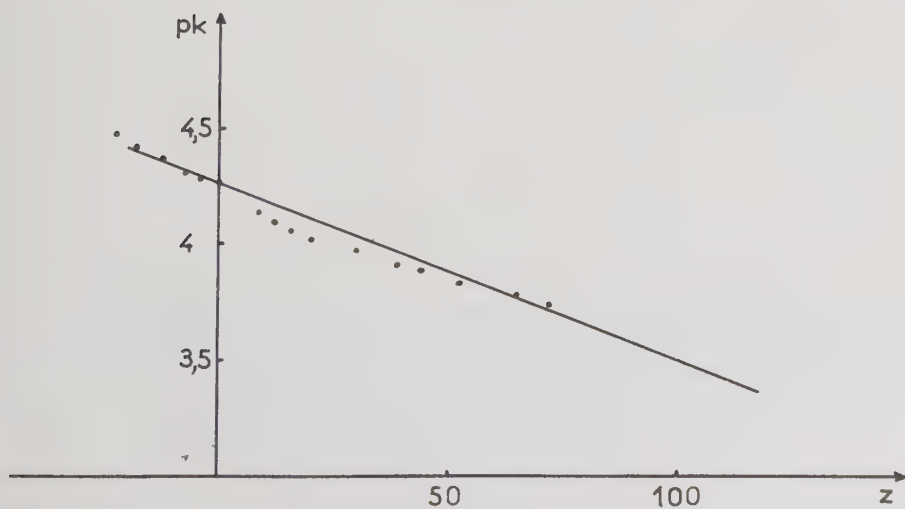


Fig. 10 - Détermination de pk'_1 .

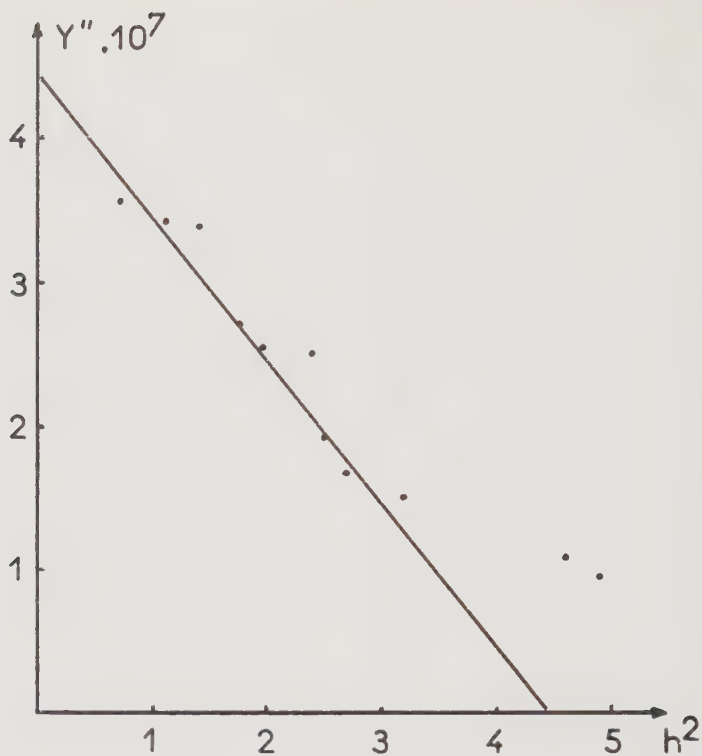


Fig. 11 - Détermination des groupes de la classe 2.

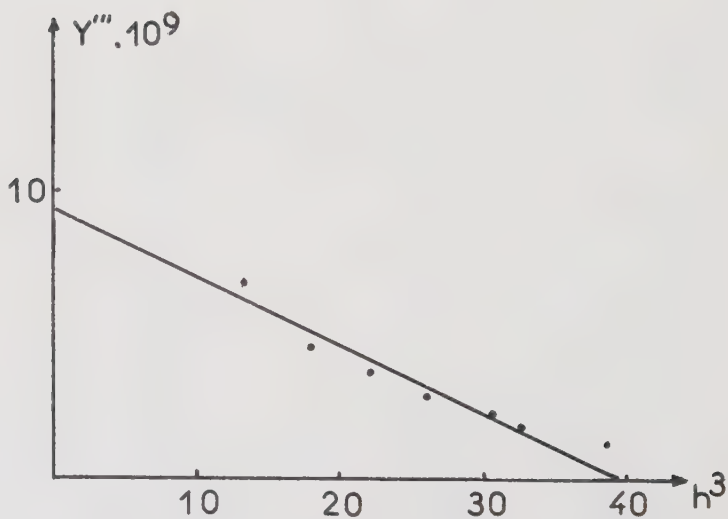


Fig. 12 - Détermination des groupes de la classe 3.

Tableau 10
Calcul du pk Expérimental de la classe 1

pH	$\bar{h}_1$	$m_1 - \bar{h}_1$	$\frac{\bar{h}_1}{m_1 - \bar{h}_1}$	$\log \frac{\bar{h}_1}{m_1 - \bar{h}_1}$	$\text{Colog} \frac{\bar{h}_1}{m_1 - \bar{h}_1}$	pK
2,4	4	113	0,0353	$\bar{2},5477$	-1,453	3,85
2,6	7	110	0,0636	$\bar{2},8034$	-1,197	3,79
2,8	9,5	107,5	0,0883	$\bar{2},9459$	-1,055	3,85
3	18	99	0,181	$\bar{1},2576$	-0,743	3,74
3,2	24	93	0,258	$\bar{1},4116$	-0,589	3,78
3,5	37	80	0,462	$\bar{1},6646$	-0,336	3,83
3,7	46	71	0,647	$\bar{1},8109$	-0,19	3,89
3,8	51	66	0,772	$\bar{1},8876$	-0,113	3,91
4	60	57	1,052	0,02202		3,97
4,2	70	47	1,489	0,17289		4,03
4,3	74,5	42,5	1,753	0,24378		4,05
4,4	78	39	2,0	0,30103		4,09
4,5	81	36	2,25	0,35218		4,14
4,8	90	27	3,33	0,52244		4,27
4,9	94	23	4,08	0,61066		4,28
5,0	97	20	4,85	0,68574		4,31
5,2	102	15	6,80	0,83251		4,36
5,5	108	9	12,00	1,07918		4,42
6	113,5	3,5	32,4	1,51055		4,48

La variation, en fonction de $\bar{Z}$, du pK expérimental nous donne pk'_1 , pour les carboxyles (tabl. 10 fig. 10). Connaissant les différents paramètres de la classe 1, des calculs similaires nous conduisent aux déterminations des classes 2 et 3 (fig. 11 - 12).

Le tableau 11, nous donne le résultat de l'analyse de la courbe de dissociation de la gélatine non dégradée et non fractionnée. Les nombres m des différents groupes sont donnés au facteur d'Avogadro près.

Tableau 11

Classe des groupes	Nature des groupes	Nombre de groupes par 10^5 g de gélatine	pk'
1	Carboxyle	117	4,27
2	Imidazole	4,5	6,96
3	Aminé	39	9,79

b) Gélatines coacervées

Nous avons effectué le dosage potentiométrique des fractions de gélatine, obtenues par coacervation, dans les mêmes conditions que précédemment; le tableau (12) nous donne les résultats obtenus pour trois fractions de gélatine, la seconde fraction n'ayant pu être étudiée pour des raisons matérielles, la quantité disponible étant insuffisante.

Tableau 12

Fraction	Nombre de groupes carboxyles	Nombre de groupes imidazoles
I	85	5
III	104	4,75
IV	116	5,75

Nous pouvons noter, que le nombre de carboxyles libres a diminué par rapport à celui de la gélatine non coacervée. Comme nous le verrons par la suite, c'est pour cette raison que nous n'avons pas déterminé le nombre de groupes NH_2 et les pk' , ces valeurs n'ayant aucune signification, si la gélatine a subi certaines modifications.

c) Gélatines dégradées

Les mesures ont été faites ensuite, sur des gélatines dont les temps de dégradation à l'autoclave à 120° sont de 20 minutes, 2 heures, 4 heures, 8 heures. Les courbes de dissociation pour les quatre lots de gélatine sont identiques et leur analyse conduit à une valeur pour n_H^+ max. de 90.

Le tableau (13), obtenu pour de la gélatine dégradée 8 heures, montre que le nombre de groupements carboxyles est pratiquement le même que celui de la gélatine non dégradée. Par contre il faut noter une légère variation dans les pk .

Tableau 13

Classe des groupes	Nature des groupes	Nombre de groupes par 10^5g de gélatine	pk'
1	Carboxyle	115	4,17
2	Imidazole	5,5	6,67
3	Aminé	41	9,49

B - DETERMINATION DU pH_i .

Une propriété intéressante et caractéristique de la gélatine est son pHi ou point isoionique, dont l'existence est due à l'aspect polyampholyte de la gélatine, et qui est atteint lorsque la molécule possède un nombre égal de groupes acides et basiques. Le point isoionique étant sensible aux modifications subies par la molécule, sa connaissance nous fournira un critère intéressant pour contrôler les modifications chimiques, susceptibles d'intervenir lors des divers traitements subis par la gélatine. Nous utiliserons pour cette détermination, la propriété qu'ont les solutions de gélatine de présenter un maximum dans l'intensité de la lumière diffusée, lorsqu'elles sont au voisinage du pH_i .

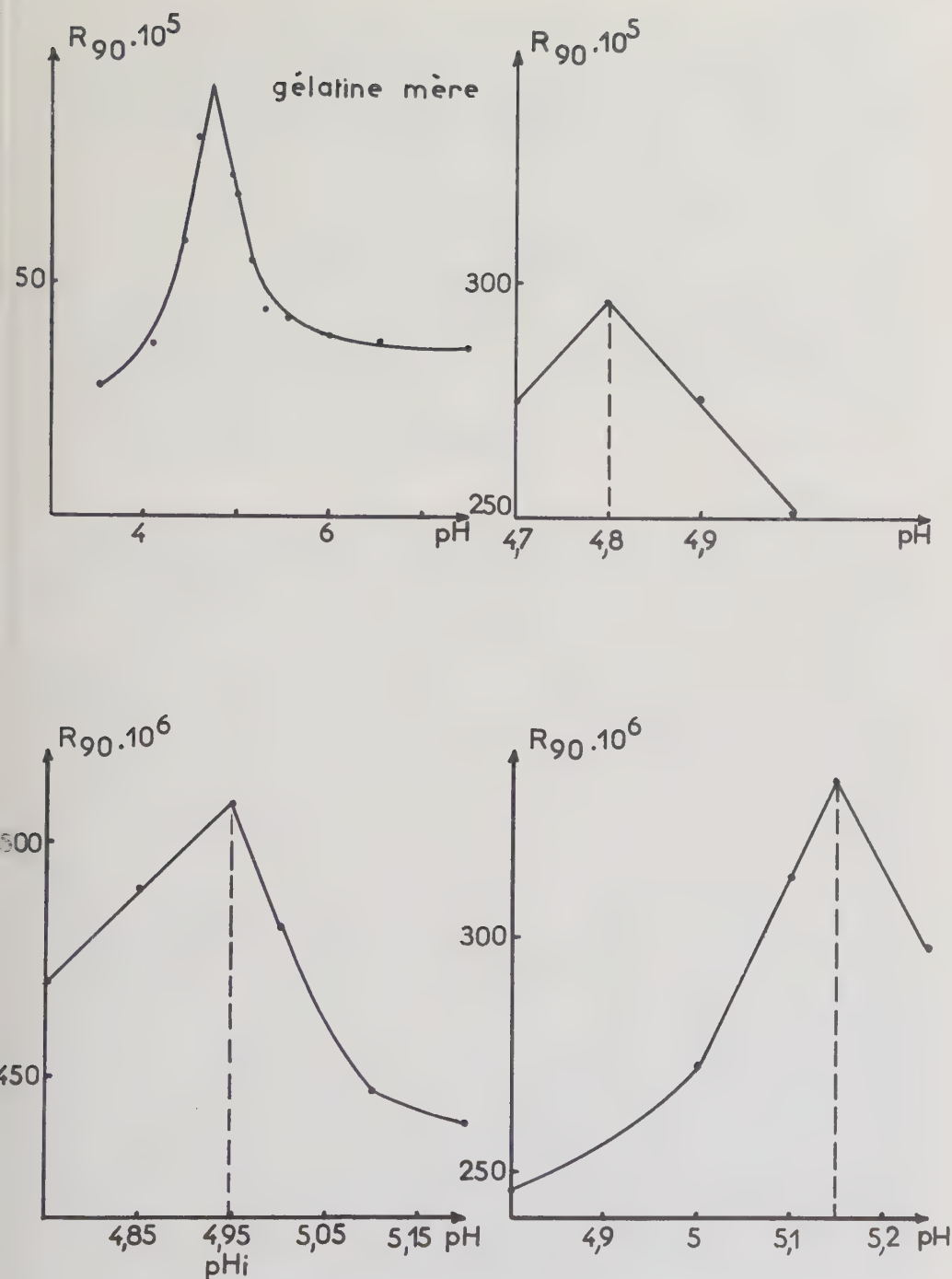


Fig. 13 - Détermination du pH_i des différents lots de gélatine.

Conditions expérimentales et résultats

Nous préparons une série de solutions de gélatine dans l'eau à 0,5 % environ que l'on porte à des pH différents ; on mesure l'intensité diffusée par ces solutions à l'aide du photogoniodiffusomètre. On porte les variations de R_{90° , en fonction du pH, nous obtenons ainsi un pic très significatif comme le montre la figure 13.

Tableau 14
pH₁ des différentes gélatines

Gélatine non dégradée	Gélatines dégradées	Gélatines coacervées		
		F _I	F _{III}	F _{IV}
4,8	4,8	5,1	4,95	4,8

C - DISCUSSION.

Avant d'interpréter les résultats obtenus, il faut remarquer que par la méthode utilisée, les divers groupements constitutifs de la gélatine sont atteints, par extrapolation des droites représentatives de la fonction.

$$Y = 10^{(\log \bar{n}_1 - pH - 0,868 \omega \bar{z})}$$

il s'en suit qu'une erreur sur la détermination d'un type de groupements, risque de se répercuter sur la détermination des autres groupes, rendant ainsi l'interprétation hasardeuse. Cependant, la vérification de la validité des résultats acquis par cette méthode, faite récemment [51], est en sa faveur, et d'autre part, les groupes -COOH qui seuls nous intéressent pour l'étude ultérieure d'interaction que nous voulons tenter, sont ceux que l'on atteint avec le plus de précision.

Considérons maintenant les résultats obtenus par potentiométrie et les mesures du pH₁ pour la gélatine initiale, et les fractions de gélatine coacervée. Nous notons, d'une part, une diminution dans le nombre de groupements carboxyles des gélatines coacervées, modification qui s'atténue lorsqu'on passe de la première fraction à la quatrième et parallèlement une modification, et la même évolution de leur pH₁. Nous avons pensé, que les variations observées pouvaient s'expliquer, par une estérification des fonctions carboxyles de la gélatine, sous l'action de l'éthanol. Cette hypothèse est appuyée par le fait, que la courbe représentative des valeurs du pH₁, en fonction du nombre de COOH bloqués, montre que la valeur du pH₁ est supérieure lorsque le nombre de COOH bloqués augmente [52]. D'autre part, les conditions dans lesquelles nous avons effectué le fractionnement de la gélatine, favorisent une estérification [52]. De plus, cette modification semble être très sensible au degré alcoolique du milieu, car malgré des temps de contact alcool-gélatine plus importants, le nombre de groupements estérifiés diminue, lorsque le degré alcoolique du milieu diminue.

Nous n'avons pas déterminé le nombre de groupements aminés et les pk' des fractions coacervées, car la technique des dosages, développée pour

des gélatines non modifiées, permet seulement d'évaluer le nombre de groupements COOH, lorsqu'on a affaire à des gélatines coacervées. Pour des échantillons peu modifiés, la détermination des groupes imidazoles, reste valable, mais le domaine des fonctions azotées, plus basiques, est interdit à cause de l'hydrolyse possible des groupes esters ; de même les pK' déterminés dans ces conditions, n'ont plus la même signification.

Comparons enfin, les résultats obtenus pour la gélatine initiale et pour la gélatine dégradée 8 heures (tableaux 11 et 13). L'écart entre le nombre de groupements COOH n'est pas significatif et d'autre part les pH_i sont identiques, la seule différence est une variation dans les pK . Malgré la marge d'incertitude de la méthode, qui va croissant lorsqu'on passe des groupes carboxyles aux groupes aminés, cet écart nous paraît trop important pour être négligé. Cependant, son interprétation est délicate, à cause du modèle moléculaire simplifié sur lequel repose la théorie de LINDERSTROM-LANG, qui ne s'apparente que de très loin au modèle de la gélatine. Malgré cette divergence, l'identité du nombre de groupements et du pH_i est en faveur d'une non altération, tout au moins sensible, de la constitution chimique de la gélatine au cours de la dégradation.

D - DETERMINATION DE LA MASSE MOLECULAIRE ET DE LA FORME DES MOLECULES DE GELATINE.

Masses moléculaires

La masse moléculaire M_v , des fractions de gélatine, est déterminée par des mesures de diffusion lumineuse, à l'aide de la méthode graphique de ZIMM. Les mesures sont faites à 37°, en milieu ionique 0,15 M, afin de supprimer les effets de charge.

L'incrément d'indice de réfraction mesuré à l'interféromètre de ZEISS, est pris égal à 0,185.

a) Gélatines coacervées

Les diagrammes de diffusion, donnés par les fractions de gélatine coacervées, sont en général difficilement interprétables ; ils donnent une diffusion aux petits angles et une dissymétrie, très importantes, ce qui rend hasardeux une extrapolation à $\theta = 0^\circ$. L'allure de ces diagrammes est compatible avec la présence de gros agrégats, ce qui semble indiquer, que les fractions dont nous mesurons la masse moléculaire, contiennent une certaine proportion d'agglomérats, qui faussent la détermination de la masse moléculaire en poids, M_w , très sensible à la présence de quelques grosses molécules. Ce phénomène est en accord avec les difficultés rencontrées lors de la redissolution de fractions de gélatine, obtenues par la technique de coacervation de POURADIER [43], pour lesquelles on observe des agglomérats et une certaine partie d'insoluble ; on pense que la production de gélatine insoluble, apparaît au stade de séchage se faisant par évaporation sous vide. Dans nos expériences il n'était pas utile de sécher les gélatines jusqu'à obtention d'un résidu sec, il nous a suffi d'éliminer l'alcool par distillation sous vide et de concentrer les fractions ; on évite ainsi les difficultés de remise en solution, mais l'apparition d'aggrégats au stade de la concentration des fractions, n'est pas supprimée pour autant, comme le montre la méthode de diffusion lumineuse que nous avons utilisée pour vérifier l'homogénéité du milieu, et la détermination des masses moléculaires en poids M_w .

Par contre, la détermination des masses moléculaires en nombre $\overline{M}_n$, influencées par les molécules, proportionnellement à leur nombre relatif dans la fraction, nous est accessible et fournit une estimation correcte des masses moléculaires des différentes fractions.

Dans le tableau (15), nous donnons les masses moléculaires en nombre $\overline{M}_n$ des quatre fractions, ainsi que la masse moléculaire $\overline{M}_n$, pour la gélatine non fractionnée, calculée d'après le pourcentage de chaque fraction, contenu dans 100 grammes de gélatine mère, et d'autre part le $\overline{M}_n$ expérimental de la gélatine, obtenu graphiquement. Sans attacher une très grande importance à l'accord exceptionnellement bon entre $\overline{M}_n$ expérimental et théorique, la détermination de $\overline{M}_n$ ne pouvant être atteinte avec beaucoup de précision, nous retiendrons tout de même, que l'ordre de grandeur et la variation des $\overline{M}_n$ sont normaux, ce qui valide le fractionnement que nous avons fait. La valeur aberrante, obtenue pour la première fraction, est due à la polydispersité importante du milieu, le premier surnageant n'étant en général pas conservé dans un fractionnement.

Tableau 15
Masses moléculaires en nombre : $\overline{M}_n$

F_I	F_{II}	F_{III}	F_{IV}	Gélatine non fractionnée	
				$\overline{M}_n$ théorique calculé	$\overline{M}_n$ expérimental
108 000	76 000	270 000	480 000	250 000	240 000

b) Gélatines dégradées

Les masses moléculaires des lots de gélatine dégradée sont

Tableau 16

Gélatine non dégradée	Gélatine dégradée 20 mn	Gélatine dégradée 2 h.	Gélatine dégradée 4 h.	Gélatine dégradée 8 h.
1 300 000	805 000	610 000	320 000	144 000

Forme des molécules

L'hypothèse sur la forme des molécules de gélatine, est faite d'après l'étude de la fonction $P(\theta)$, en comparant les valeurs expérimentales de la fonction de diffusion, aux valeurs obtenues pour des modèles théoriques.

La comparaison des $P(\theta)$ expérimentaux, obtenus pour les gélatines, aux valeurs des $P(\theta)$ théoriques, des modèles : pelotes gaussiennes polydispersées et bâtonnets, nous conduisent pour la molécule de gélatine, à un modèle intermédiaire, se situant entre les "random coils" polydispersées et les bâtonnets, et évoluant d'autant plus vers la forme rigide du bâtonnet que l'on s'éloigne du pH_1 (tableau 17 et 18).

Tableau 17a
Gélatine à pH 4,8

θ P(θ)	30°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	150°
Valeurs expérimentales	0,706	0,51	0,388	0,373	0,268	0,241	0,221	0,205	0,196
Bâtonnets L = 5 115 Å	0,666	0,473	0,361	0,309	0,268	0,240	0,219	0,207	0,199
Pelotes polydispersées R = 2 680 Å	0,728	0,546	0,418	0,3278	0,268	0,235	0,192	0,176	0,160

Tableau 18a
Gélatine à pH 5,4

θ P(θ)	30°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	150°
Valeurs expérimentales	0,55	0,41	0,317	0,261	0,243	0,217	0,201	0,189	0,1805
Bâtonnets L = 5 658 Å	0,618	0,427	0,333	0,282	0,243	0,218	0,2015	0,1895	0,179
Pelotes polydispersées R = 2 830 Å	0,709	0,5198	0,391	0,304	0,243	0,203	0,176	0,160	0,146

Tableau 17b
Coefficient de dissymétrie de la gélatine à pH 4,8

$\frac{Q}{\theta/\pi-\theta}$	Valeurs expérimentales	Bâtonnets L = 5115 Å	Pelotes Polydispersées R = 2680 Å
30°-150°	3,59	3,35	4,55
45°-135°	2,49	2,04	3,1
60°-120°	1,75	1,645	2,17
75°-105°	1,55	1,28	1,4

Tableau 18b
Coefficient de dissymétrie de la gélatine à pH 5,4

$\frac{Q}{\theta/\pi-\theta}$	Valeurs expérimentales	Bâtonnets L = 5658 Å	Pelotes Polydispersées R = 2830 Å
30°-150°	3,05	3,45	4,86
45°-135°	2,17	2,25	3,25
60°-120°	1,58	1,65	2,22
75°-105°	1,20	1,30	1,5

La différence de comportement entre des molécules se présentant sous forme de pelotes gaussiennes ou de bâtonnets, étant due à l'inhibition totale de la libre rotation des divers groupements constitutifs de la molécule, il n'est pas surprenant que nous aboutissions pour la gélatine, à un modèle intermédiaire entre ces deux modèles théoriques, car, si très souvent la pelote gaussienne est adoptée comme modèle représentatif de la protéine, la plupart des auteurs mentionnent toutefois, des restrictions intervenant dans la libre rotation de certains groupements de la gélatine. Ainsi BOEDTKER et DOTY [56], s'ils considèrent la gélatine comme une chaîne gaussienne, notent toutefois, que la rotation autour des liaisons C - N est fortement affectée, par son caractère de double liaison partielle, et que la rotation autour des liaisons C - N, appartenant à la chaîne de la Proline, est empêchée dans une proportion de 20 à 25 %.

De même GOUNLOCK [57] lors de sa détermination des paramètres physiques de la gélatine, par des études viscosimétriques, montre que les différences entre valeurs théoriques et expérimentales données par des "coils" de mêmes dimensions, vont dans le sens d'une apparition d'une rigidité et de ramifications de la chaîne. Enfin les études de COURTS et STAINBY [58] de POURADIER et VENET [59] sont en faveur d'une interprétation de la structure des gélatines, obtenues par traitement alcalin, comme des molécules, contenant des chaînes ramifiées, mais dont le degré de ramification n'est pas très élevé.

Si l'on ajoute à ces facteurs perturbateurs, l'influence de la polydispersité du milieu, nous pouvons adopter pour la gélatine étudiée, un modèle intermédiaire entre la pelote gaussienne et le bâtonnet, et ayant une tendance d'autant plus accentuée à évoluer vers une forme condensée et rigide à mesure que l'on s'éloigne du pH_1 , c'est-à-dire lorsque le nombre de répulsions électrostatiques augmente.

CONCLUSIONS.

Les différentes déterminations que nous avons effectuées sur les gélatines obtenues, par coacervation, et les gélatines ayant subi une dégradation thermique, nous montrent que les gélatines coacervées, ont été chimiquement modifiées et contiennent de plus, une proportion importante d'agrégats, qui augmentent la polydispersité des échantillons.

Par contre, dans les gélatines dégradées il y a conservation des propriétés chimiques d'un échantillon à un autre. Les masses moléculaires $\bar{M}_n$ peuvent être déterminées.

Il nous a donc paru aussi valable, d'utiliser des échantillons de gélatine dont les modifications de la masse moléculaire étaient dues à une dégradation thermique, procédé qui, s'il ne donne pas des échantillons monodispersés, présente du moins l'avantage de permettre des études comparatives, par la conservation des principales caractéristiques chimiques de la molécule.

3 - ÉTUDE DE L'INTERACTION GÉLATINE-COLLOÏDE

A - ETUDE POTENTIOMETRIQUE

Mise en évidence d'une interaction gélatine-colloïde d'alumine.

Le problème de l'interaction gélatine-colloïde, se ramène à une étude d'interaction entre polyélectrolytes, puisque, comme nous l'avons dit, nous pouvons considérer le colloïde d'aluminium comme un polycation. Parmi les techniques employées pour l'étude de telles interactions, une méthode générale, est celle de la potentiométrie pH qui permet de déceler les modifications du comportement acido-basique de la gélatine, dues à la présence du colloïde.

Le principe de cette méthode est très simple, il suffit de suivre l'évolution du pH du sol d'hydroxyde d'aluminium, lorsqu'on additionne une solution de gélatine, ce qui permet de tracer une courbe des variations du pH, en fonction de la concentration en gélatine ajoutée.

Conditions expérimentales

A 25 ml d'un sol d'hydroxyde d'aluminium de concentration $2,1 \cdot 10^{-4}$ g/ml en hydroxyde d'aluminium, on ajoute une solution de gélatine à 0,6 %, dont le pH a été préalablement ajusté à la valeur du pH de la solution colloïdale, soit environ 4,7. Le mélange est constamment agité et on note les variations du pH, en fonction du volume de gélatine additionnée.

Résultats

Les résultats des mesures potentiométriques sont représentés sur la figure 14. En abscisse sont portées les valeurs de r , qui sont proportionnelles à la quantité de gélatine ajoutée dans le sol et en ordonnée les valeurs de ΔpH , variations de pH, dues à la présence de la gélatine. Les courbes 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent respectivement à l'addition de gélatine non dégradée, de gélatine dégradée 20 mn, 2 heures, 4 heures et 8 heures à l'autoclave. On observe dans tous les cas, une augmentation de pH. Les courbes présentent un maximum dont la position se déplace vers les valeurs croissantes de r , lorsque la masse moléculaire de la gélatine décroît.

Interprétation : nature des liaisons, groupement intéressés

Les variations que l'on observe indiquent qu'il y a interaction entre les deux constituants du système.

Nous avons en présence, d'une part de la gélatine qui, au pH auquel nous opérons (4,7 - 5), possède en nombre presque égal des groupements ionisés, COO^- et NH_3^+ , et d'autre part, le colloïde d'aluminium chargé positivement.

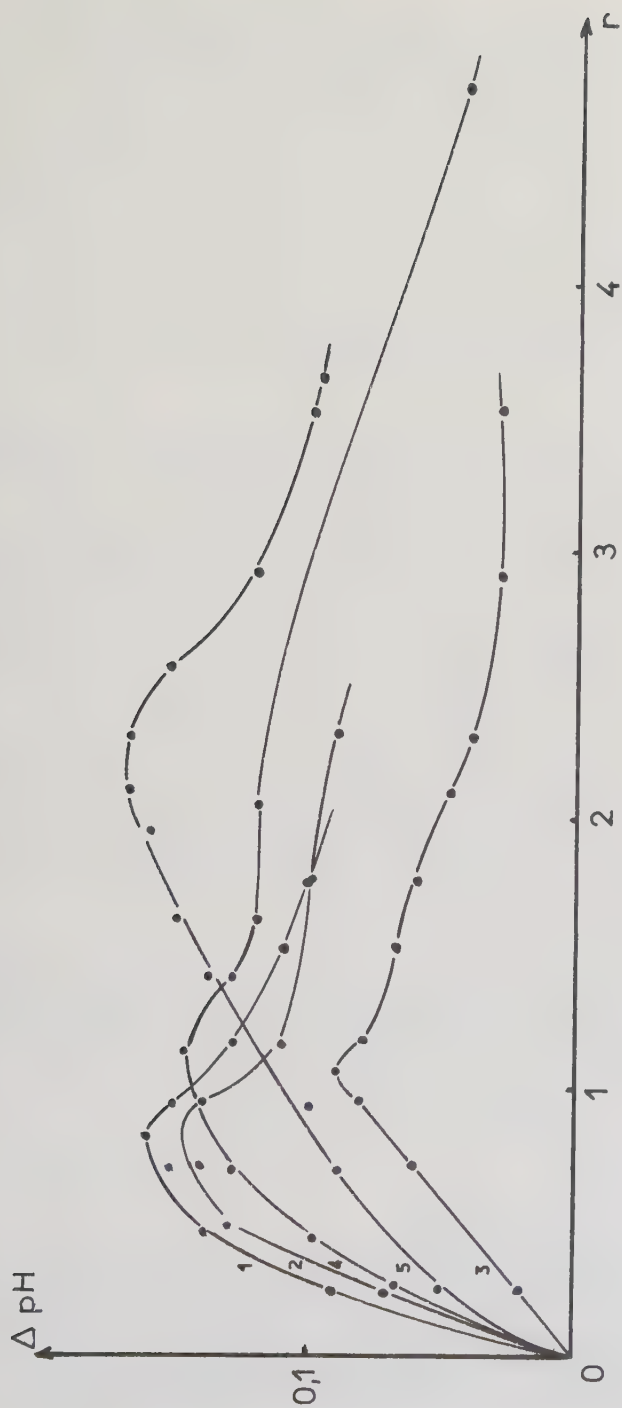


Fig. 14 - Variation du pH des solutions colloïdales lorsqu'on ajoute une solution de gélatine ; on porte les variations enregistrées, ΔpH , en fonction du rapport $r = \text{concentration en gélatine} / \text{concentration en colloïde}$.

On peut exclure tout de suite la possibilité d'une liaison entre les groupes chargés identiquement, c'est-à-dire les groupements aminés de la chaîne peptidique et le colloïde. Des études potentiométriques réalisées par SALAHUDDIN et MALIK [40] essaient de déterminer la contribution respective des différents ions, ou groupes d'ions, qui peuvent être responsables de l'interaction gélatine - sol d'aluminium. Ils éliminent l'intervention d'une liaison entre la gélatine et les ions Cl^- , pouvant se trouver adsorbés à la surface de la micelle par suite de l'addition de HCl lors de la peptisation, par des mesures à l'aide d'un système d'électrodes : Ag/AgCl_2 - électrode au calomel. L'intervention d'une liaison entre les ions H^+ et la gélatine, est éliminée de même, en comparant la courbe de titrage obtenue, d'une part, avec le mélange gélatine - HCl , d'autre part, avec le mélange gélatine - sol d'aluminium, dans la zone de pH 3,7 - 5. L'abaissement de pH important qu'ils observent dans la courbe de titrage sol d'aluminium - gélatine, est alors attribué à une combinaison bien définie, entre les ions métalliques du sol et les groupes carboxyles de la gélatine.

Ces expériences sont en accord avec les résultats de nos mesures potentiométriques et sont en faveur de l'existence d'une interaction au niveau des ions Al^{3+} de la micelle et des groupes carboxyles de la protéine.

En effet, sans éliminer la possibilité d'interactions d'ordre électrostatique qui peuvent avoir lieu entre les groupements COOH ionisés de la gélatine et les ions Al^{3+} non saturés de la micelle colloïdale, les variations de pH que nous avons observées, nous amènent à penser, qu'il faut envisager l'intervention d'une liaison de nature chimique qui se ferait avec libération des ions OH^- préalablement engagés dans une liaison $\text{Al} - \text{OH}$, et création d'une liaison nouvelle entre l'ion métallique Al et les groupements carboxyles de la gélatine. Si nous nous reportons à la courbe de dissociation de la gélatine, nous pouvons donner un ordre de grandeur du nombre de groupements COOH intéressés, lorsqu'on passe du pH du colloïde, avant addition de gélatine, au maximum observé, représentant la fin de la réaction proprement chimique. A ce moment là, pour une concentration totale en ions Al^{3+} de $6,94 \cdot 10^{-5}$ se trouvant dans la micelle sous forme plus ou moins ionisée, il y aurait $2,1 \cdot 10^{-7}$ groupes COOH de la gélatine qui s'ioniseraient.

Domaine de formation du complexe

Nous avons fait des essais pour connaître les limites du domaine de formation du complexe. Pour des pH inférieurs à 4,4, l'interaction à lieu, l'existence du complexe étant limitée seulement par les difficultés d'obtention de la solution colloïdale à des pH très bas.

Par contre, si on réalise des mélanges gélatine-colloïde à des pH supérieurs à 5,2 il y a apparition d'une phase insoluble.

Stabilité du complexe

a) Stabilité propre du complexe

Le complexe obtenu est stable ; d'autre part un complexe formé a un pH compatible avec son existence (pH 4,5 - 5) puis porté a un pH supérieur (6,7 - 8) reste stable. Cette propriété indique qu'il y a eu création d'une entité nouvelle, possédant des caractéristiques physiques et chimiques propres, conclusions en accord avec des études viscosimétriques prouvant la présence d'un nouvel état d'agrégation, dû à l'interaction gélatine-colloïde [40].

b) Résistance aux électrolytes

L'étude chimique ayant été faite dans le but d'étudier la protection qu'apporte la macromolécule protéique au colloïde d'hydroxyde d'aluminium, nous avons testé la stabilité du complexe à l'action des électrolytes et essayé de donner une interprétation du maximum observé dans la courbe potentiométrique, en relation avec l'action protectrice de la gélatine.

Conditions expérimentales

Nous avons choisi comme critère de stabilité à l'action des électrolytes, la possibilité d'existence du sol d'aluminium en milieu NaCl 0,15 M.

Pour obtenir ce résultat nous effectuons des mélanges de rapports r = concentration en gélatine/concentration en colloïde, différents. Le mélange étant maintenu à l'étuve à 37°, après 20 minutes d'attente nous ajoutons du chlorure de sodium, afin d'obtenir un milieu 0,15 M en NaCl.

Résultats et Interprétation

Ces expériences semi-qualitatives montrent, que pour des rapports inférieurs au rapport provoquant une variation potentiométrique maximum, on obtient la floculation du colloïde, lors de l'addition de la solution saline ; par contre, pour des rapports égaux ou supérieurs à cette valeur, la floculation ne se produit pas.

Il semble donc, que le pic observé dans la variation du pH des solutions, en fonction du rapport r , correspond à la quantité minimum de gélatine, nécessaire pour assurer la protection du colloïde.

Influence de la masse moléculaire sur la formation du complexe

Il est classique [60] [61] de considérer la masse moléculaire comme un facteur déterminant du colloïde protecteur. Dans ce but, nous avons étudié les variations potentiométriques du système gélatine-colloïde, en fonction de la masse moléculaire des gélatines utilisées.

La figure (14) indique que si pour une gélatine non dégradée de masse moléculaire $\bar{M}_w = 1,3.10^6$, un rapport de 0,9 est suffisant pour assurer la résistance du colloïde à l'action du NaCl, il est de 2,3 pour de la gélatine de masse $\bar{M}_w = 1,44.10^5$, le seuil de stabilité se déplaçant vers des valeurs de r supérieures, lorsque la masse moléculaire de la gélatine diminue. Effectivement, des systèmes réalisés dans un rapport égal à 1, pour de la gélatine non dégradée, sont stables, tandis que pour un rapport de 1,5, le colloïde flocule si on utilise de la gélatine de masse moléculaire $\bar{M}_w = 1,44.10^5$.

B - ETUDE PAR DIFFUSION LUMINEUSE DE L'INTERACTION GELATINE-COLLOÏDE D'ALUMINIUM

Ces études qualitatives nous ayant permis d'établir l'existence d'un complexe gélatine-colloïde, ses propriétés protectrices envers les électrolytes, l'influence de la masse moléculaire du colloïde protecteur, nous allons maintenant vérifier ces hypothèses, par une étude par diffusion lumineuse. Cette étude nous permettra de passer, de l'observation macroscopique et qualitative, à la connaissance quantitative et micellaire de l'effet protecteur de la gélatine, en nous donnant le coefficient d'absorption massique de la gélatine

sur le colloïde, la possibilité d'établir quelques caractéristiques physiques du colloïde protégé, et de là émettre certaines hypothèses sur le mode de protection intervenant dans le système envisagé.

Rappel théorique

Dans le cas d'une solution binaire, l'intensité diffusée correspond à l'ensemble de deux valeurs, une relative au solvant, l'autre au soluté. Lors de la caractérisation du colloïde d'aluminium et de la gélatine, nous nous sommes ramenés à la diffusion par un seul constituant, en soustrayant l'intensité diffusée par le solvant, de l'intensité totale.

Pour étudier l'interaction entre la gélatine et le colloïde, nous devons tenir compte de la présence d'une nouvelle entité et faire appel à la théorie développée pour les systèmes à plusieurs constituants. Cette théorie due principalement à STOCKMAYER [62], a été appliquée par GEIDUSCHEK et DOTY [63] au calcul des interactions entre deux polyélectrolytes. Les auteurs tracent le diagramme de ZIMM du mélange, tout comme nous l'avons fait, lorsqu'un seul constituant macromoléculaire ou colloïdal était dans le milieu ; ils démontrent alors, que l'équation de la courbe extrapolée à angle nul est :

$$\frac{k(C_2 + C_4)}{R} = \frac{C_2 + C_4}{C_2 M_2 (\Phi_2 + \delta \Phi_4)^2 + (C_4 - \delta C_2) M_4 \Phi_4^2} \quad (44)$$

M_2 et M_4 étant la masse moléculaire des polyélectrolytes considérés : Φ_2 et Φ_4 leurs incréments d'indice de réfraction, C_2 et C_4 leurs concentrations respectives. δ est alors le coefficient d'adsorption massique, défini comme le poids de composé 4, lié à l'unité de poids du composé deux, pour former le complexe soluble.

Après avoir calculé δ , en supposant que le composé 2 a totalement réagi, on peut construire le diagramme de ZIMM du complexe, en soustrayant l'intensité due à l'excès du composé 4, de l'intensité diffusée totale. On peut alors en déduire les caractéristiques physiques du complexe. Mais plus simplement, comme le signalent HEILWEIL et VAN WINKLE [64] la masse moléculaire du complexe est donnée directement par la relation :

$$M = M_2(1 + \delta) \quad (45)$$

et dans le cas où le composé 4 a totalement réagi lui aussi, le diagramme relatif au complexe, sera donné par le diagramme du mélange.

Les constituants

Le colloïde d'hydroxyde d'aluminium est défini par sa masse moléculaire $\overline{M}_v$ et sa taille.

Les gélatines utilisées sont les échantillons obtenus par dégradation thermique, dont on a préalablement déterminé la masse moléculaire. Nous prendrons successivement la gélatine non dégradée, de masse moléculaire $M_v = 1,310^6$, la gélatine dégradée 20 minutes de $M_v = 8,0510^5$ et la gélatine dégradée 8 heures de $M_v = 1,4410^5$. Pour chacune d'elles, nous réaliserons des systèmes pour lesquels le rapport concentration en gélatine/concentration en colloïde, varie dans d'assez larges proportions, de façon à mettre en évidence, l'existence possible d'un effet de saturation. L'intensité diffusée

par ces systèmes est suivie en fonction du temps, pour connaître l'évolution probable du coefficient d'absorption massique, qui renseignera sur l'interaction de la gélatine.

Résultats expérimentaux

a) Système gélatine non dégradée-colloïde

Nous considérons le colloïde comme étant le composé 2, la gélatine le composé 4.

$$M_2 = 1,310^7 \quad M_4 = 1,310^6$$

Pour un rapport r voisin de 1,15, l'interaction a lieu rapidement, car après 20 minutes de mise en contact le complexe formé est suffisamment stable pour résister à une augmentation de pH et à l'addition d'électrolytes (NaCl 0,15 M).

Les diagrammes obtenus, retraçant l'évolution des mélanges dans un intervalle de 1 à 4 jours, sont réguliers, mais ont tendance à se déformer vers les petits angles lors du vieillissement.

Le calcul du coefficient d'absorption massique, montre, qu'après 24 heures toute la gélatine a réagi (tableau 19) et conduit à une évaluation de la masse moléculaire moyenne du complexe de $2,910^7$, en utilisant la formule (45), et de $2,810^7$ par extrapolation du diagramme du mélange. Lorsque le rapport r est voisin de 2,5, on peut faire la même remarque que précédemment sur la rapidité du phénomène de stabilisation et l'allure générale des diagrammes. Après une fixation importante de gélatine pendant les premières 24 heures ($\delta = 1,26$), le phénomène se ralentit très nettement, puisque le coefficient δ passe de 1,26 à 1,70 au bout de 4 jours, et 1,86 au bout de 6 jours, indiquant une saturation dans la possibilité d'absorption de la gélatine, par la micelle colloïdale.

Tableau 19
Valeurs des coefficients d'absorption massique δ

	Gélatine non dégradée		Gélatine dégradée 20 minutes		Gélatine dégradée 8 heures	
Rapports r temps	1,5	2,50	1,5	2,5	2,5	3
24 heures	1,12	1,26	0,7	0,8	0,065	0,08
4 jours	1,2	1,7	1,11	1,4	0,3	0,6
6 jours		1,86			0,8 2 solutions ont floculé	1,35

b) Système gélatine dégradée 20 minutes - colloïde

$$M_2 = 0,8610^7 \quad M_4 = 8,0510^5$$

Pour r voisin de 1,5, le coefficient d'absorption varie de 0,7 après 24 heures à 1,12, 4 jours après. Si on compare ces valeurs à celles données par la gélatine non dégradée ($\bar{M}_w = 1,310^6$), on remarque que la vitesse d'absorption est moins grande.

Pour des mélanges de rapport supérieur ($r = 2,5$) on observe le même phénomène de saturation que précédemment, δ passant de 0,8 après 24 heures à 1,4 au bout de 4 jours.

c) Système gélatine dégradée 8 heures-colloïde

$$M_4 = 1,4410^5 \quad M_2 = 3,7 \cdot 10^7$$

Lorsque r_1 et r_2 sont voisins de 2,5 et 3, l'interaction gélatine colloïde, conduisant à la formation du complexe, semble être beaucoup plus longue à s'établir et demande un minimum de trois heures, pour conduire à un complexe stable, pouvant résister à une variation de pH, alors que 20 minutes étaient suffisantes dans les cas cités plus haut, pour obtenir le même résultat. Difficultés identiques concernant le phénomène d'absorption, puisque le coefficient δ est de 0,08, 24 heures après, de 0,6 au bout de 4 jours ; il faut attendre 6 jours pour atteindre une valeur appréciable de 1,85.

Les diagrammes de diffusion sont difficiles à tracer et il arrive fréquemment qu'une solution floccule en cours d'expérience.

Interprétation

Les mesures de δ , confirment l'interaction entre gélatine et colloïde, mise en évidence par potentiométrie. La saturation observée, recoupe le maximum, mais les mesures de diffusion lumineuse permettent aussi d'interpréter la forme des micelles stabilisées.

Les deux constituants du système, la gélatine et le colloïde se présentent, le premier sous la forme d'un modèle voisin de celui des chaînes gaussiennes, et le second est un élément diffusant, de forme allongée que l'on a assimilé à un agglomérat de sphères identiques, alignées, très proche lui-même du modèle bâtonnet.

Il nous a paru intéressant de calculer la fonction $P(\theta)$ des complexes dans 2 cas différents. D'une part dans celui de l'interaction de la gélatine non dégradée, dont le carré moyen de la distance bout à bout de la chaîne, est égal à 2700 Å, en admettant une forme en pelote gaussienne, avec un colloïde d'hydroxyde d'aluminium, dont la longueur évaluée en bâtonnet, est égale aussi à 2700 Å ; d'autre part, pour l'interaction de la gélatine dégradée 8 heures à l'autoclave, avec un colloïde d'hydroxyde d'aluminium, ayant 5200 Å de long. Nous avons choisi un rapport $r = 1,13$ dans le premier cas et $r = 3$ dans le deuxième cas, pour nous situer chaque fois dans le domaine de saturation en gélatine. Les diagrammes utilisés pour nos calculs sont ceux tracés après un repos de 4 jours à 37°. Les tableaux (20, 21, 22) donnent les coefficients de dissymétrie de ces fonctions expérimentales, ainsi que ceux calculés d'après les fonctions théoriques, donnant même valeur du facteur de diffusion à 90°, et correspondant aux modèles pelotes gaussiennes polydispersées et bâtonnets.

Tableau 20a

Complexe gélatine non dégradée-colloïde dans un rapport de 1, 13

θ P(θ)	30°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	150°
Valeurs expérimentales	0, 734	0, 554	0, 408	0, 324	0, 261	0, 219	0, 191	0, 1725	0, 1595
Bâtonnets L = 5 270 Å	0, 652	0, 547	0, 355	0, 300	0, 261	0, 235	0, 212	0, 203	0, 193
Pelotes polydispersées R = 2 690 Å	0, 726	0, 542	0, 415	0, 324	0, 261	0, 219	0, 193	0, 170	0, 159

Tableau 21a

Complexe gélatine dégradée 8 heures - colloïde dans un rapport de 3

θ P(θ)	30°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	150°
Valeurs expérimentales	0, 56	0, 527	0, 4	0, 322	0, 265	0, 234	0, 213	0, 2	0, 193
Bâtonnets L = 5 133 Å	0, 66	0, 472	0, 363	0, 308	0, 265	0, 240	0, 213	0, 207	0, 198
Chaînes Polydispersées R = 2 660 Å	0, 729	0, 546	0, 418	0, 328	0, 265	0, 222	0, 194	0, 177	0, 161

Tableau 22a

Complexe gélatine dégradée 8 heures - colloïde dans un rapport 2, 5

θ P(θ)	30°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	150°
Valeurs expérimentales	0, 76	0, 704	0, 599	0, 506	0, 44	0, 39	0, 365	0, 333	0, 323
Bâtonnets L = 3 020 Å	0, 859	0, 727	0, 602	0, 506	0, 44	0, 388	0, 358	0, 340	0, 325
Pelotes polydispersées R = 1 810 Å	0, 853	0, 723	0, 610	0, 516	0, 44	0, 385	0, 342	0, 318	0, 294

Tableau 20b
Coefficients de dissymétrie
Complexe gélatine non dégradée - colloïde dans un rapport de 1,13

$\frac{Q}{\theta/\pi-\theta}$	Valeurs expérimentales	Bâtonnets L = 5270 Å	Pelotes Polydispersées R = 2690 Å
30°-150°	4,6	3,38	4,57
45°-135°	3,21	2,7	3,18
60°-120°	2,13	1,67	2,15
75°-105°	1,48	1,27	1,48

Tableau 21b
Coefficients de dissymétrie
Complexe gélatine dégradée 8 heures - colloïde dans un rapport 3

$\frac{Q}{\theta/\pi-\theta}$	Valeurs expérimentales	Bâtonnets L = 5133 Å	Pelotes Polydispersées R = 2660 Å
30°-150°	3,41	3,34	4,54
45°-135°	2,64	2,28	3,08
60°-120°	1,88	1,7	2,15
75°-105°	1,28	1,28	1,44

Tableau 22b
Coefficients de dissymétrie
Complexe gélatine dégradée 8 heures - colloïde dans un rapport 2,5

$\frac{Q}{\theta/\pi-\theta}$	Valeurs expérimentales	Bâtonnets L = 3020 Å	Pelotes Polydispersées R = 1810 Å
30°-150°	2,35	2,65	2,9
45°-135°	2,11	2,14	2,27
60°-130°	1,69	1,68	1,79
75°-105°	1,3	1,3	1,34

Dans le premier cas où les deux constituants sont de dimensions comparables, le diagramme du sol stabilisé se confond presque avec le diagramme théorique des pelotes ; dans le deuxième cas où les dimensions sont nettement différentes, le diagramme se rapproche de celui des bâtonnets.

Mais il faut bien noter, que les interprétations des mesures de dissymétrie sont délicates, parce que la polydispersité des échantillons intervient directement sur la fonction $P(\theta)$. La différence du comportement des systèmes est cependant ici très nette.

Pour expliquer ces résultats, nous pensons qu'il faut admettre que lorsque la macromolécule a des dimensions comparables au colloïde minéral, la réaction d'un de ses groupements carboxyles avec un aluminium, la fixe sur une micelle. Il y a ensuite facilement interaction entre leurs sites respectifs susceptibles de réagir, la pelote protéique pouvant s'enrouler autour du bâtonnet. Il se forme ainsi rapidement un complexe stable, avec peu d'unités de chaque constituant. Si par contre la protéine est petite par rapport à l'élément minéral, de nombreuses molécules seront nécessaires pour stabiliser une particule colloïdale. La saturation des groupements minéraux par les fonctions antagonistes de la gélatine sera plus longue et plus difficile. Il faut pour l'obtenir un excès important de stabilisant, et la micelle complexe garde sa forme allongée.

CONCLUSIONS

Notre travail réalisé sur un système particulier, nous a permis d'apporter une contribution à l'étude générale des colloïdes minéraux, par diffusion lumineuse et au problème de leur stabilisation par des macromolécules.

Nous avons tout d'abord fait une étude des réactions d'hydrolyse d'un sel d'aluminium, afin de tenter de définir la structure chimique de la particule colloïdale obtenue et d'expliquer sa formation à partir du précipité d'hydroxyde d'aluminium.

La faible valeur de l'indice de réfraction de notre micelle, nous a permis une discussion sur sa forme et ses dimensions et par voie de conséquence, sur sa constitution, qu'il est rarement possible de conduire avec les colloïdes minéraux usuels.

Le colloïde d'hydroxyde d'aluminium ne résistant pas à une augmentation de force ionique, nous avons abordé à ce sujet, le problème de sa stabilisation par une macromolécule : la gélatine.

Une telle étude demandait une définition préalable des deux constituants : le colloïde et la gélatine. Nous avons alors caractérisé cette macromolécule par des mesures potentiométriques et de diffusion lumineuse.

Dans ce phénomène très complexe qu'est la stabilisation, nous avons mis en évidence l'interaction de nature chimique qui se produit, lorsqu'on met en présence l'hydrosol d'aluminium et la gélatine, interaction qui conduit à l'obtention d'une entité organo-minérale résistant à une force ionique élevée. Nous avons ensuite tenté de définir l'influence de la masse moléculaire et des dimensions respectives de chaque constituant, sur la formation de ce complexe, et de là sur la stabilisation.

Notre étude montre à nouveau les difficultés qui apparaissent lorsqu'on veut caractériser un colloïde minéral polydispersé, par la méthode de la diffusion lumineuse. Ce sont tout d'abord les difficultés généralement rencontrées dans l'étude des colloïdes minéraux, lorsque l'on veut connaître la densité et la concentration de la phase dispersée, et d'autre part celles qui résultent de la polydispersité du milieu.

Si la complexité de notre système ne permet pas de considérer nos résultats avec une précision extrême, ce travail montre les possibilités que peut offrir l'introduction des méthodes habituellement utilisées en chimie macromoléculaire, dans l'étude de certains colloïdes minéraux. Il semble que d'autres systèmes pourraient être traités dans l'approximation de l'indice voisin de l'unité, supprimant ainsi, une grande partie des hypothèses indispensables à une application de la théorie de MIE. Enfin, nos expériences sur la protection du sol, montrent l'intervention des facteurs stériques, dans le phénomène de la stabilisation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CRUMS - J. Chem. Soc. 1854 - 6 - 216.
- [2] BANCROFT - J. Phys. Chim. 1922 - 26 - 501.
- [3] GRAHAM - An. Chim. Phys. 1862 - 15 - 173.
- [4] MULLER - Z. Anorg. Chem. 1908 - 57 - 312.
- [5] LANASPEZE et EYRAUD - Bull. Soc. Chim. 1960 - 61 - 313.
- [6] THOMAS et WHITEHEAD - J. Phys. Chem. 1931 - 35 - 27.
- [7] THOMAS et TAI - J. Am. Chem. Soc. 1932 - 54 - 841.
- [8] THOMAS, CLAY, JOHN - J. Am. Chem. Soc. 1938 - 60 - 2384.
- [9] THOMAS et GRAHAM - J. Am. Chem. Soc. 1947 - 69 - 816.
- [10] POKRAS - J. of. Chim. Educ. 1956 - 33 - 4 - 152.
- [11] BROSSET - Acta Chimica Scandinavia 1952 - 6 - 910 - 940.
- [12] BJERRUM - Z. Physik Chem. 1907 - 59 - 336.
- [13] SOUCHAY - Polyanions et Polycations.
- [14] GRANER et SILLEN - Acta Chem. Scand. 1947 - 1 - 631.
- [15] BRONSTED, et VOLQVARTZ - Physik Chem. 1928-134-97.
- [16] FAUCHERRE - Bull. Soc. Chim. 1954 - 261.
- [17] RUFF et TYREE - J. Amer Chem. Soc. 1958 - 80 - 1523.
- [18] DEBYE - J. Phys. Chim. 1961 - 65 - 10.
- [19] HILDEBRAND - J. Am. Chem. Soc. 1913 - 35 - 847.
- [20] PURAO et DESAI - J. Ind. Soc. 1961 - 38 - 11 - 14.
- [21] GASTUCHE et HERBILLON - Bull. Soc. Chim. 1962 - 1404.
- [22] FRIKE et JUCAITIS - Z. Anor. Allg. Chem. 1930 - 191 - 49 - 129.
- [23] LANASPEZE et EYRAUD - Structure et evol. des solutions d'aluminate de sodium. Thèse présentée à la Faculté des Sciences de LYON 1960.
- [24] GEILING et GLOCKNER - Elektrochem 1943 - 49 - 269.
- [25] MIE - An. Phys. - 25 - 377.
- [26] DEBYE - Phys. Zeitz 1927 - 78 - 135.

- [27] RAYLEIGH - Phil. Mag. 1881 - 37 - 81.
- [28] GANS - Z. Phys. 17 - 353 - 1923.
- [29] HELLER et PUGH - J. Colloid. Sci. 1957. 12-294.
- [30] KERKER et CHOU - J. Phys.Chem. 1956 - 60 - 562.
- [31] BEATTIE - Ph. D. Thes is university of Minnesota 1958.
- [32] BROSSET, BIEDERMAN et SILLEN -Acta Chem. Scand. 1954 - 1917 - 1926.
- [33] BRUN - Thèse de doctorat és Sciences MONTPELLIER 1965.
- [34] GEIDUSCHEK et HOLTZER - Adv Biol Med Phys. U.S.A. - 1958 - 6 - 431.
- [35] ZIMM - J. Chem. Phys. 1948 - 16 - 1093.
- [36] BERESTNEVA et KARGUIN - U.S.P. Khim - S.S.S.R. 1955 - 24 - 3 - 249.
- [37] BENOIT, ULLMAN, DEVRIES, WIPPLER - J. Chim. Phys. 1962 - 53 - 889.
- [38] TURKEVITCH - Amer. Scientist 1959 - 17 - 1 - 97.
- [39] DUCLAUX et COHN - J. Chim. Phys. 1960 - 57 - 76.
- [40] SALAHUDDIN et MALIK - J. Ind. Chim. Soc 1962 - 10 - 10.
- [41] BURGENSEN DE JONG - "La coacervation" Ed HERMANN 1936.
- [42] DOBRY - J. Chim. Phys. 1945 - 42 - 92.
- [43] POURADIER et VENET - J. Chim. Phys. 1950 - 47 - 11.
- [44] STAINBY - Disc. Faraday Soc. 1954 - 18 - 288.
- [45] COURTS - Bioch. J. 1954 - 58 - 74.
- [46] VEIS et COHEN - J. Amer. Chem. Soc. 1956 - 78 - 6238.
- [47] VEIS et COHEN - J. Phys. Chem 1958 - 62 - 459.
- [48] VEIS, D.N. EGGENBERGER et COHEN - J. Amer. Chem. Soc. 1955 - 62 - 459.
- [49] STAINBY, SAUNDERS, WARD - J. Polym. Sci. 1954 - 12 - 325.
- [50] LINDERSTROM-LANG -Comp. Rend. Lab. CARLSBERG 1923-1925 - 7 - 1.
- [51] COMBET - Réunion. Sec. méditerranéenne Soc. de Chim. Phys. Mai 1965.
- [52] COMBET - Thèse de doctorat és Sciences MONTPELLIER 1962.
- [53] HITCHCOCK - J. Gen Physiol 1931 - 15 - 125.
- [54] AMES - J. Sci. Food Agr. 1952 - 3 - 579.
- [55] KENCHINGTON et WARD - Biochim. J. 1954 - 58 - 202.
- [56] BOEDTKER et DOTY - J. Phys. Chem. 1954 - 58 - 968.
- [57] GOULINLOCK, FLORY, SCHERAGA - J. Pol. Sci. 1955 - 16 - 383.
- [58] COURTS et STAINBY - In "recent advances in Gélatsins and Glues" p. 265 PERGAMA PRESS NEW-YORK 1958.
- [59] POURADIER et VENET - J. Chim. Phys. 1952 - 49 - 238.

- [60] HELLER, THOMAS et PUGH - J. Pol. Sci. 1960 - 47 - 149-203.
- [61] JIRGENSONS - Makromol. Chem. 1951 - 6 - 30.
- [62] STOCKMAYER - J. Chem. Phys. 1950 - 18 - 58.
- [63] GEIDUSCHEK et DOTY - Biochem. et Biophys. Acta 1952 - 9 - 609.
- [64] HEILWEIL et VAN WINKLE - J. Phys. Chem. 1955 - 59 - 944.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	6
PREMIERE PARTIE : PREPARATION D'UN COLLOIDE D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM.	
1 - PHENOMENE DE POLYCONDENSATION, ETUDE DES REACTIONS Al-OH	8
A - Hypothèses de THOMAS	9
- Exposé de sa théorie	9
- Arguments en sa faveur	11
B - Hypothèses de BROSSET	12
- Mécanisme de réaction et conditions d'équilibre	13
a) En milieu alcalin	13
b) En milieu acide	14
- Arguments en faveur de ces mécanismes de réaction ..	16
2 - PREPARATION DU COLLOIDE D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM	17
A - Essai d'obtention d'une solution colloïdale stable d'hydroxyde d'aluminium, par acidification	17
- La solution d'aluminate	17
- Etude de la formation de l'hydroxyde d'aluminium par acidification d'une solution d'aluminate	18
a) Conditions expérimentales	18
b) Résultats	19
c) Interprétation	20
B - Obtention d'une solution colloïdale d'hydroxyde d'aluminium par peptisation	20
- Généralités sur la peptisation	20

	Pages
- Principe	21
- Technique	21
- Mise en évidence de la présence du colloïde	23
 DEUXIEME PARTIE : CARACTERISATION PHYSIQUE DU COLLOIDE D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM	
A - DETERMINATION DE L'INDICE DE REFRACTION	29
- Rappel théorique	29
- Mesure	30
B - APPLICATIONS DE LA THEORIE DE MIE AU COLLOIDE D'ALU- MINIUM	31
- Méthode de l'intensité diffusée spécifique	31
- Méthode de la dissymétrie	33
- Conditions expérimentales	33
- Résultats	33
- Discussion	33
C - APPLICATION DES METHODES SIMPLIFIEES VALABLES POUR UN INDICE RELATIF VOISIN DE L'UNITE	34
- Limite de validité	34
- Equations utilisées	34
- Méthodes graphiques de ZIMM	36
- Conditions expérimentales	36
- Résultats et discussion	36
D - ESSAIS D'ANALYSE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE DU SYSTEME PAR LA THEORIE DES AGREGATS	44
- Théorie	44
- Résultats expérimentaux	46
- Discussion et interprétation	46
CONCLUSION....	47
 TROISIEME PARTIE : INTERACTION GELATINE-COLLOIDE, ESSAI DE STABILISATION	
1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS DE GELATINE.....	51

	Pages
A - Fractionnement par coacervation	51
- Rappel théorique	51
- Protocole expérimental	51
B - Dégradation thermique	52
2 - CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	53
A - Etude potentiométrique	53
- Conditions expérimentales	54
- Equations principales	55
- Méthodes d'interprétation des courbes de dissociation....	55
- Résultats expérimentaux	56
a) Gélatine non dégradée	56
b) Gélatines coacervées.....	61
c) Gélatines dégradées	62
B - Détermination du pH_i	62
- Conditions expérimentales	64
C - Conclusions	64
D - Détermination de la masse moléculaire et de la forme des molécules de gélatine	65
- Masse moléculaire	65
a) Gélatines coacervées	65
b) Gélatines dégradées	66
- Forme des molécules	66
CONCLUSION.....	69
3 - ETUDE DE L'INTERACTION GELATINE-COLLOIDE	70
A - Etude potentiométrique	70
- Mise en évidence d'une interaction	70
a) Conditions expérimentales	70
b) Résultats	70
c) Interprétations	70
- Domaine de formation du complexe	72
- Stabilité du complexe	72
a) Stabilité propre du complexe	72
b) Résistance aux électrolytes	73
- Influence de la masse moléculaire sur la formation du complexe	73

	Pages
B - Etude par diffusion lumineuse de l'interaction gélatine - colloïde d'aluminium	73
- Rappel théorique	74
- Les constituants	74
- Résultats expérimentaux	75
a) Système gélatine non dégradée - colloïde	75
b) Système gélatine dégradée 20 minutes - colloïde	76
c) Système gélatine dégradée 8 heures - colloïde	76
- Interprétation	76
CONCLUSIONS	80

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

L'ULTRACENTRIFUGATION EN BIOPHYSIQUE

Vu et approuvé :
Montpellier, le
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
B. CHARLES

Vu
et permis d'imprimer :
le 22 Février 1966
Le Recteur de l'Académie
de Montpellier
G. RICHARD

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques
T Y P O - O F F S E T
GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 89
1966

